



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



## Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

## Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

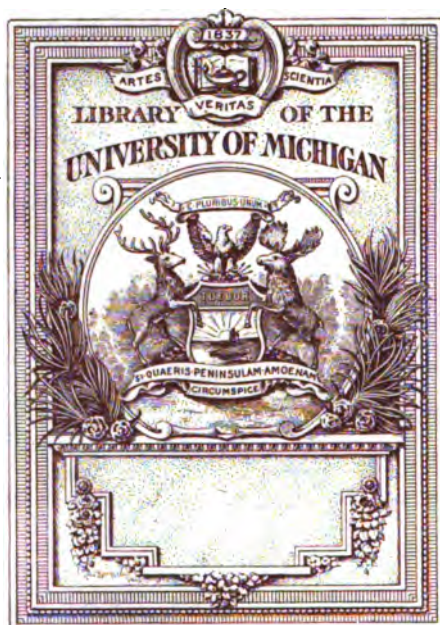
Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

## Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.





Chem. Lib. R<sub>1</sub><sup>5</sup>  
J



# **Jahresbericht**

1683

der

# **Pharmazie**

herausgegeben

vom

**Deutschen Apothekerverein.**

Bearbeitet

von

**Dr. Heinr. Beckurts**

Geh. Medizinalrat u. o. Professor a. der Herzogl. techn. Hochschule in Braunschweig.

Unter Mitwirkung

von

**Dr. H. Frerichs**

Assistent am Pharm. Institut in Braunschweig.

---

**40. Jahrgang, 1905.**

(Der ganzen Reihe 65. Jahrgang.)

---

**Göttingen**

**Vandenhoeck & Ruprecht**

**1907.**

Bei der Fertigstellung dieses Berichts hat mich auch der Assistent am Pharmazeutischen Institute, Dr. Hermann Emde, erfolgreich unterstützt.

H. Beckurts.

# Inhaltsübersicht.

	Seite
<b>I. Pharmakognosie</b> . . . . .	1
<b>A. Arzneischatz des Pflanzenreichs</b> . . . . .	1
I. Allgemeiner Teil . . . . .	1
II. Spezieller Teil . . . . .	19
Abietaceae 19. Algae 22. Amygdalaceae 23. Anacardiaceae 24. Apocynaceae 25. Aquifoliaceae 28. Araceae, Artocarpaceae 29. Bignoniaceae 32. Burseraceae 33. Caesalpiniaceae 34. Cannabineae 36. Caprifoliaceae 37. Caryophyllaceae, Compositae 40. Convolvulaceae 44. Cruciferae 45. Cupressaceae 46. Diosmaceae 47. Dipterocarpaceae 50. Ericaceae 52. Erythroxylaceae 53. Euphorbiaceae 54. Fungi 57. Gentianaceae 61. Gramineae, Iridaceae 63. Labiatae 66. Lauraceae 67. Lichenes 68. Liliaceae 70. Linaceae 73. Loganiaceae 74. Lycopodiaceae 76. Magnoliaceae 77. Malvaceae, Melanthaceae 78. Menispermaceae, Mimosaceae 79. Myristicaceae, Myrtaceae 80. Nymphaeaceae, Orchidaceae 82. Orobanchaceae, Palmae 84. Pangiaceae, Papaveraceae 85. Papilionaceae 92. Piperaceae 97. Pittosporaceae, Polygonaceae 98. Polygonaceae 99. Pomaceae, Ranunculaceae 101. Rhamnaceae 105. Ribesiaceae, Rosaceae 107. Rubiaceae 108. Sapindaceae 113. Sapotaceae 114. Scrophulariaceae, Sesamaceae 115. Simarubaceae, Smilacaceae, Solanaceae 116. Sterculiaceae, Taccaceae 120. Taxaceae, Umbelliferae 121. Valerianaceae 122. Violaceae, Zingiberaceae 123.	
<b>B. Arzneischatz des Tierreichs</b> . . . . .	124
<b>II. Pharmazeutische Chemie</b> . . . . .	180
<b>A. Allgemeiner Teil</b> . . . . .	180
Apparate . . . . .	180
<b>B. Spezieller Teil</b> . . . . .	162
<b>a. Metalloide und deren anorganische Verbindungen</b> . . . . .	162
Wasserstoff und Sauerstoff 162. Chlor, Brom, Jod 165. Schwefel, Selen, Tellur 172. Stickstoff 176. Phosphor 180. Arsen 184. Antimon, Wismut 186. Bor 188. Kohlenstoff 191. Silicium 192.	
<b>b. Metalle und deren anorganische Verbindungen</b> . . . . .	162
Natrium, Kalium, Ammonium, Lithium 192. Calcium, Barium, Strontium 200. Magnesium 203. Zink 205. Quecksilber 207. Aluminium 210. Eisen 211. Mangan 216. Kobalt, Nickel, Chrom 217. Radioaktive Stoffe, Blei 218. Silber, Kupfer, Gold 220. Platin 221.	
<b>c. Organische Verbindungen</b> . . . . .	223
1. Methanderivate . . . . .	223
a. Kohlenwasserstoffe und zugehörige Verbindungen . . . . .	223
b. Einsäuerige Alkohole, Äther u. Substitute derselben . . . . .	234
c. Drei- und mehrsäuerige Alkohole . . . . .	242
d. Fettsäuren der Formel $C_nH_{2n}O_2$ , Aldehyde und Ketone . . . . .	247

	Seite
e. Säuren der Formeln $C_nH_{2n}O_2$ , $C_nH_{2n-2}O_2$ , $C_nH_{2n-4}O_2$ etc. . . . .	268
f. Säureamide, Amidosäuren und Aminbasen . . . . .	263
g. Ester höherer Fettsäuren (Fette und Wachsarten) . . . . .	269
h. Cyanverbindungen . . . . .	276
i. Harnsäurederivate . . . . .	278
k. Kohlensäurederivate . . . . .	280
l. Kohlehydrate . . . . .	282
2. Organische Verbindungen mit geschlossener Kohlenstoffkette. . . . .	290
I. Benzolderivate . . . . .	290
a. Kohlenwasserstoffe und Derivate derselben . . . . .	290
b. Phenole . . . . .	291
c. Alkohole, Aldehyde, Säuren und zugehörige Verbindungen . . . . .	298
d. Aminbasen . . . . .	318
II. Verbindungen mit mehreren Benzolkernen . . . . .	317
3. Heterocyklische Verbindungen . . . . .	320
4. Ätherische Öle und Riechstoffe . . . . .	326
5. Alkaloide . . . . .	357
6. Glykoside und Bitterstoffe . . . . .	388
7. Farbstoffe . . . . .	391
8. Eiweißstoffe, Leimsabstanzen und Fermente . . . . .	398
<b>III. Organo-therapeutische und Serum-Präparate . . . . .</b>	<b>407</b>
<b>IV. Galenische Präparate . . . . .</b>	<b>413</b>
Allgemeines 413. Aquae 419. Capsulae 421. Emplastra 423. Emulsiones, Extracta 423. Infusa 428. Linimenta, Liqueores 429. Olea 430. Pilulae et Tabletae 432. Saponos 434. Sirupi, Spiritus 440. Suppositoria, Tincturae 441. Unguenta 444. Vina 447. Verbandstoffe 448.	
<b>V. Medizinische Chemie . . . . .</b>	<b>452</b>
<b>VI. Chemie der Nahrungs- und Genussmittel . . . . .</b>	<b>479</b>
A. Allgemeiner Teil . . . . .	479
B. Spezieller Teil . . . . .	491
Milch 491. Butter u. Margarine 524. Käse 535. Eier 538. Fette u. Öle 539. Fleisch u. Fleischwaren 562. Nährpräparate 565. Gemüse, Konserven und Konservierungsmittel 572. Getreide, Mehl, Brot und Backwaren 579. Früchte und Fruchtsäfte 588. Zucker, Honig und andere Süßstoffe 596. Kakao und Schokolade 599. Kaffee und Tee 601. Gewürze 603. Bier 606. Wein 612. Spirituosen 622. Hefe, Essig 626. Wasser 628. Mineralwässer 638. Luft 642. Gebrauchsgegenstände 644.	
<b>VII. Toxikologische Chemie . . . . .</b>	<b>655</b>
Literatur . . . . .	671
a. Zeitschriften . . . . .	671
b. Einzelwerke . . . . .	673
<b>Autoren-Register . . . . .</b>	<b>680</b>
<b>Sach-Register . . . . .</b>	<b>693</b>

## Berichtigung:

- S. 71 statt J. van Itallie lies L. van Itallie.  
 S. 93 statt Roberstone lies Robertson.



# I. Pharmakognosie.

## A. Arzneischatz des Pflanzenreiches.

### I. Allgemeiner Teil.

*Über bemerkenswerte Erscheinungen auf dem Gebiete der Drogen im Jahre 1904;* von G. Weigel<sup>1</sup>.

*Über Originelles von der Verpackung ausländischer Drogen;* von G. Weigel<sup>2</sup>.

*Über die häufigsten Verfälschungen einiger Drogen* berichtete W. Mitlacher<sup>3</sup> auf Grund der bei Besichtigungen von Apotheken erhaltenen Untersuchungsergebnissen von etwa 5000 Drogenmustern.

*Einige interessante Medizinalpflanzen* wurden im Pharmaceutical Journal<sup>4</sup> nach verschiedenen in die Augen springenden Merkmalen hin betrachtet und durch Abbildungen veranschaulicht. Auch über die nicht medizinische Anwendung von Produkten der angeführten Pflanzen wurde berichtet. Die bislang behandelten Pflanzen sind: *Adansonia digitata* und *Gregorii*, *Sterculia rupestris*, *Bombax Malabaricum*, *Eriodendron anfractuosum*, *Cochlospermum Gossypium*, *Calotropis gigantea*, *Phytolacca dioica*, *Ficus elastica*, *Dracaena Draco*, *Rhizophora mucronata*, *Pterocarpus marsupium*, *Shorea robusta*, *Anacardium occidentale* und *Dryobalanops aromatica*.

*Aufschließung von Kräutern.* Das Verfahren zur Aufschließung von Kräutern ist dadurch gekennzeichnet, daß die in aromatischen und Bitterkräutern enthaltenen Glykoside durch eine mittels verdünnter Melasselösung hervorgerufene, leichte organische Säurefermentation (Milchsäure und dergleichen) gespalten, und dadurch die Bitterstoffe frei und wirksam gemacht werden. — Die Anwendung der verdünnten Melasselösung gewährleistet die Bildung ganz bestimmter Bakterien und Fermente, sodaß die Aufschließung immer

1. Pharm. Centralh. 1905, 119, 139, 163, 184, 206.

Centralh. 1905, 623.

2. Pharm. 8. Zeitschr. d. allg. Oesterr. Apoth.-Ver. 1904.

4. Pharm. Journ. 1904, 611; 1905, 279; d. Pharm. Centralh. 1905, 340.

Pharmazeutischer Jahresbericht f. 1905.

ganz regelmäßig verläuft. D. R.-P. 163896. Gebrüder Loewenthal in Regensburg<sup>1</sup>.

*Zur Aschebestimmung pflanzlicher Substanzen* empfiehlt E. Gutzeit<sup>2</sup> die fein gepulverte Substanz mit einem bekannten Gewicht frisch ausgeglühten, basisch phosphorsauren Kalkes mittels eines Platindrahtes innig zu mischen und in einem offenen Platintiegel sehr gelinde bis zur Verkohlung der organischen Substanz zu erhitzen und alsdann zu glühen, bis der Rückstand völlig weiß erscheint. Die Gewichtszunahme des Tiegels und des Kalkphosphates ergibt die Menge der Asche. Der basisch phosphorsaure Kalk wird nach Dammer (Handbuch der anorganischen Chemie) hergestellt, indem man chemisch reines, möglichst fein gepulvertes Chlorcalcium und fein gepulvertes Natriumphosphat in den entsprechenden Mengen mischt, und stark glüht. Die Masse wird mit heißem Wasser digeriert, gut ausgewaschen und gibt nach dem Trocknen ein mehlartiges, weißes Pulver.

*Über Drogen, welche mit Schwefelsäure Rotfärbung geben;* von O. Linde<sup>3</sup>. Verf. benutzte zu seinen Versuchen 7 verschiedene Schwefelsäuren, von denen I eine den Anforderungen des Deutschen Arzneibuches entsprechende Säure vom sp. Gew. 1,84 war, während die übrigen aus I durch Verdünnung wie folgt hergestellt waren: II: + 5 % Wasser, III: + 10 % Wasser, IV: + 25 % Wasser, V: + 50 % Wasser, VI: + 100 % Wasser, VII: + 25 % Weingeist (von 0,834 sp. Gew.). Die untersuchten Drogen teilte er in 2 Gruppen, erstens solche, bei denen Bestandteile der Droge mit der Säure mehr oder weniger rein und stark rotgefärbte Verbindungen, liefern die in der Säure löslich sind und in diese übergehen, zweitens solche, bei welchen die Verbindungen, welche die Säure mit gewissen Bestandteilen der Droge bildet, wenig oder nicht in der Säure löslich sind. Die Stärke der Rotfärbung hängt ab von der Menge der Substanz, von der Menge der Säure und von der Höhe der Säureschicht bei der Beobachtung. Es wurden meist 0,03 bis 0,05 g Drogenpulver (oder dünne Schnitte der trocknen Droge) und etwa 1,0 bis 1,5 ccm Säure verwandt. Die Resultate sind tabellarisch zusammengestellt. Besonders wichtig dürfte die Methode deswegen sein, das es mit ihrer Hilfe gelingt, Cortex Frangulae und Cortex Rhamni Purshianae (Cascara sagrada) differential-diagnostisch zu unterscheiden. Während Frangula sich mit der Säure rot färbt, und diese Farbe sich in der Säure löst, tritt bei Cascara sagrada zuerst eine Rotbraunfärbung und dann eine Braunfärbung auf. Ein Teil der Rotfärbungen mit Schwefelsäure führt Verf. auf die Gegenwart von Vanillin und solchen Gerbstoffen, die Phloroglucin im Molekül enthalten, zurück und weiter wird darauf hingewiesen, daß 2 Drogen, die für sich allein keine Rotfärbung mit Schwefelsäure geben, dieses in Mischung sehr wohl tun können,

1. Dtsch. med. Wchschr. 1905, 2062.  
3. Apoth.-Ztg. 1905, 459 u. 470.

2. Chem.-Ztg. 1905, 556.

wenn nämlich die eine Droge Vanillin, die andere Phloroglucin enthält.

*Beiträge zum Kapitel der Farbenreaktionen von Drogen vermittle Mineralsäuren*; von G. Weigel<sup>1</sup>. Zur Identifizierung und Prüfung von Drogen haben sich mit der Zeit zahlreiche Farbenreaktionen eingeführt. Diese haben sich mehr oder minder bewährt und leisten z. B. da annehmbare Dienste, wo es sich um schnelle Prüfung handelt oder auch bei Drogen, bei denen andere exaktere Prüfungsvorschriften noch fehlen. Ohne Zweifel sind manche Farbenreaktionen von schätzbarem Wert; es existieren aber auch Farbenreaktionen, deren Ausfall mit Vorsicht aufzunehmen ist. So ist z. B. die Schwefelsäureprobe bei der Prüfung von *Kubeben* stets zu empfehlen, insbesondere zur Identifizierung der ganzen Früchte. Für die Prüfung des Pulvers hat die Farbenreaktion weniger Wert, denn Pulvergemische, die nur zum Teil echte Früchte enthalten, geben immer noch die Rotfärbung mit Schwefelsäure. Hier muß das Mikroskop zu Rate gezogen werden. Weniger Bedeutung ist der Schwefelsäurereaktion bei Prüfung von *Strophanthussamen* beizumessen. Sollte in einer Neuausgabe des D. A.-B. der Kombésamen als offizinelle Sorte — und daneben auch die Schwefelsäureprobe — beibehalten werden, so bedarf die Fassung der letzteren billigerweise einer Änderung. Zunächst ist es besser, die Prüfung mit dem von der Hülle befreiten Endosperm mehrerer Samen vornehmen zu lassen, und in Bezug auf die Färbung wäre zu verlangen: »Bei Zutritt der Schwefelsäure zum Endosperm färbt sich ein Teil — etwa die Hälfte — sofort dunkelblaugrün, der andere Teil nimmt allmählich eine bräunlich- bis violettrote Färbung an, die sich beim Abspülen der Säure mit Wasser verliert und dann erst häufig ein blasses Grün erkennen läßt«. Als Reagens wäre nach der von Holmes gemachten Erfahrung am besten eine ex tempore bereitete 80 %ige Schwefelsäure zu verwenden. Eine weitere unzuverlässige Farbenreaktion ist die Salpetersäureprobe bei *Perubalsam*, die neuerdings wieder häufiger verlangt wird. Als erwiesen gilt es ferner, daß ältere, unverfälschte *Lebertrane*, insbesondere die natürlichen, nicht durch Dampf gewonnenen, sogenannten »Medizinaltrane« die Rosafärbung mit rauchender Salpetersäure weniger deutlich oder gar nicht mehr geben. Die Schwefelsäureprobe hat auch nur einen bedingten Wert. So ist z. B. eine Verfälschung des Dorschtranes mit etwa 25 % Seyfischtran durch diese Reaktion mit Sicherheit kaum nachweisbar, da frischer Seyfischtran mit Schwefelsäure eine gang ähnliche Violettfärbung (etwas mehr ins Rötliche spielend) zeigt, die überdies in dem angegebenen Mischungsverhältnis noch durch die intensive Violettfärbung des Dorschtrans verdeckt wird. Verf. stellt für die Farbenreaktionen von Drogen mit Mineralsäure folgende Grundregeln auf: 1. Farbenreaktionen bei Drogen sind im allgemeinen mit Vorsicht aufzunehmen; es darf ihnen jedenfalls nicht durchgehends unbedingter Wert bei-

1. Pharm. Centralh. 1905, 921.

gelegt werden. 2. Die z. B. durch Mineralsäuren (Schwefel-, Salpetersäure) hervorgerufenen Farbenercheinungen können recht gut als Identitätsreaktionen herangezogen werden, zumal da, wo andere leicht ausführbare oder exaktere Prüfungsmethoden fehlen; sie sind jedoch mehr nur als »Vorprüfungen« anzusehen. 3. Bei Drogen, wo sichere bzw. quantitative Wertbestimmungsmethoden vorhanden sind, sind unzuverlässige Farbenreaktionen nach Möglichkeit auszuschalten. 4. In den wenigsten Fällen ist man berechtigt, einzig und allein auf Grund des Ausfalls einer Farbenreaktion eine Droge als »verfälscht« zu bezeichnen, zumal, wenn bei näherer Prüfung alle übrigen vorgeschriebenen Bedingungen in Bezug auf Reinheit von der Droge erfüllt werden.

*Olivenkerne als Fälschungsmittel für gepulverte Drogen*<sup>1</sup>. In neuerer Zeit sollen französische Drogenhändler die als Abfallprodukte ziemlich wertlosen Olivenkerne mahlen lassen und viel gebrauchten Drogenpulvern zumischen. Vornehmlich wurde in Enzian- und Süßholzpulver eine solche Fälschung nachgewiesen, doch dürfte dieselbe wohl auch anderwärts angewendet werden. Jedenfalls erscheint die Mahnung gerechtfertigt, daß man gepulverte Drogen nur von solchen Firmen kaufen soll, welche dieselben selbst pulvern und demzufolge in der Lage sind, die Reinheit und Echtheit des Pulvers zu gewährleisten.

*Beiträge zur vergleichenden Anatomie der Wurzeln, vorwiegend officineller Pflanzen, mit besonderer Berücksichtigung der Heterorhizie der Dicotylen*; von E. Neuber<sup>2</sup>. Verf. gab zunächst die vergleichende Anatomie des Rhizoms, der Wurzeln und der Blätter von *Helleborus viridis*, *H. niger*, *H. foetidus*, *H. caucasicus* und *H. purpurascens* und beschrieb den Unterschied dieser *Helleborus*-Arten von *Actaea spicata*, *Adonis vernalis* und *Trollius europaeus*. Ferner verglich er die unterirdischen Organe der verschiedenen *Aconitum*-Arten unter einander, namentlich erörterte er den Bau der sekundären Knollen von *Aconitum Napellus*, wobei er besonders auf einige Anormalitäten: Austritt der Nebenwurzeln in schief-vertikaler Richtung und mehrere Anormalitäten in Verlauf von Cambium und Gefäßbündel hinwies, beschrieb den Bau der Wurzeln und sprach über das Vorkommen der Sklereiden in Knollen und Wurzeln. Er behandelte hier *A. Stoerckeanum* R., *A. paniculatum*, *A. ferox*, *A. japonicum*, *A. Lycotonom*. Im Anschluß hieran wurden Gallenbildungen, die auf den Adventiv-Wurzeln von *Heterodera radiculicola* Greef hervorgerufen werden, beschrieben. Neben den Fragen nach dem Vorgange der Infektion und der Form der Gallen behandelte Verf. ausschließlich den Einfluß der Infektion auf den anatomischen Bau der Wurzel und stellte Betrachtungen über den Einfluß auf das Fortkommen der Pflanzen an. In dem Abschnitt über den Charakter und die Verbreitung der Heterorhizie dikotyler Wurzeln erinnerte Verf. an die Einteilung der Wurzeln

1. Chem. u. Drugg. 1905, 1351; d. Pharm. Ztg. 1905, 1096.

2. Breslau 1904, Bot. Centralbl. 1905, 452.

in Gruppen nach ihren Funktionen von Goebel und Rimpach, besprach das gleichzeitige Vorkommen von Befestigungs- und Ernährungswurzeln und machte dann Mitteilungen über seine Fundorte von *Mentha piperita* L., *Arnica montana*, *Ranunculus acer*, *Imperatoria Ostruthium*, *Helleborus viridis* und *niger*, *Aconitum Napellus*, *Trigonella Foenum Graecum*, *Lactuca virosa*, *Epilobium angustifolium*, *Digitalis purpurea* und *Artemisia vulgaris*.

**Rohrzuckergehalt officineller Wurzeln.** Marcel Harlay<sup>1</sup> hat in einer großen Anzahl von Wurzeln, Rhizomen und Knollen das Vorhandensein von Rohrzucker festgestellt und die Menge nach dem Verfahren von Bourquelot ermittelt; dieses gründet sich auf den Nachweis des reduzierenden Zuckers, erhalten durch die Einwirkung von Invertin, durch Polarisation oder Fehlingsche Lösung. Es wurden folgende Mengen ermittelt für je 100 g frischer Substanz (außer Bulbus Scillae):

Art	Erntezeit	reduzierender Zucker	Saccharose
Nuphar luteum L.	April	0,19	0,08
Cochlearia Armoracia L.	Mai	—	1,18
Astragalus glycyphyl. L. (Rinde)	Mai	0,40	0,72
„ (Zentralkörper)		0,84	0,68
Petroselinum sativum Hoffm.	Oktober	—	0,60
Conium maculatum L.	Juli	0,28	1,20
Levisticum off. Koch (Rinde)	Oktober	0,15	2,45
„ (Zentralkörper)	„	—	2,71
Foenic. dulce D. C. (Rinde)	„	—	1,49
„ (Zentralkörper)	„	—	2,37
Eryngium campestre L.	August	—	4,95
„	Oktober	—	3,85
Valeriana off. L.	I. Jahr, Oktober	0,77	0,69
„	II. Jahr, Juli	0,68	0,80
„	II. Jahr, Oktober	0,46	0,05
Symphytum off. L. (Rinde)	Mai	0,72	1,50
„ (Zentralkörper)	„	0,85	1,42
Cynoglossum off. L. (Rinde)	April	1,82	0,54
„ (Zentralkörper)	„	1,42	1,01
Solanum Dulcamara L.	März	—	0,96
Hyoscyamus niger L. (Rinde)	Mai	0,18	0,85
„ (Zentralkörper)	„	—	0,81
Verbascum Thapsus L. (Rinde)	April	0,21	0,69
„ (Zentralkörper)	„	0,24	0,78
„ (Rinde)	Dezember	0,85	0,82
„ (Zentralkörper)	„	0,24	0,21
Digitalis purpur. L.	Januar	0,85	1,22
Digitalis lutea L.	Oktober	—	0,64
Scilla maritima L.		2,54	0,27
Orcis purpurea Huds.	Mai	0,50	0,40
Arum maculat. L. (jung)	März	—	0,36
„ (jung)	Juli	0,44	0,81
„ (alt)	März	1,08	0,64
Agropyrum repens P. B.	„	0,68	0,99

1. Journal de Pharm. et Chim. 1905, 49; d. Pharm. Centralh. 1905, 412.

Über die Rückbildung und Zusammensetzung anderer natürlicher Stärkearten als Kartoffelstärke; von Eug. Roux<sup>1</sup>. Die mit Mais-, Weizen-, Reis-, Erbsen- und Maniocstärke in der gleichen Weise, wie seiner Zeit<sup>2</sup> mit der Kartoffelstärke ausgeführten Untersuchungen ließen erkennen, daß alle diese natürlichen Stärkearten im wesentlichen aus Amylose bestehen und außerdem auch Amylopektin enthalten, da sie sämtlich mit siedendem Wasser Kleister bilden. Alle bis jetzt bei der Kartoffelstärke bezüglich der Rückbildung gemachten Beobachtungen treffen auch für die übrigen natürlichen Stärkearten zu.

Die Florideenstärke verhält sich nach den Untersuchungen O. Butschlis<sup>3</sup> in ihren makro- und mikrochemischen Reaktionen ähnlich den Klebreisstärkekörnern. Nur färbte sich eine Lösung der Florideenstärke mit Jod und Schwefelsäure oder Jod und Chlorcalcium tief und rein blau, sodaß es den Anschein gewinnt, daß die Florideenstärke eine Mittelstufe zwischen Amyloerythrin und Amyloporphyrin ist.

Über Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens berichtete wiederum Th. Peckolt<sup>4</sup>. Die *Euphorbiaceen* sind in Brasilien durch 67 Gattungen mit 884 Arten und vielen Varietäten vertreten, von denen jetzt die Volksnamen von 35 Gattungen und 172 Arten bekannt sind. Die meisten liefern kautschukhaltigen Milchsaft. Die trockenen Blätter von *Phyllanthus cladotrichus* Müll.-Arg. dienen in Form des Infusums als Diuretikum, die frische Pflanze dient als Fischgift, ebenso wie *Phyllanthus piscatorum* Kth. Die Blätter von *Phyllanthus brasiliensis* var. *genuinus* Müll.-Arg. wirken stark diuretisch, in größeren Dosen toxisch. Von *Phyllanthus graveolens* Müll.-Arg. dienen die Blätter zur Aromatisierung des an der Luft getrockneten Fleisches. Die Blätter von *Phyllanthus lathyroides* var. *microphyllus* Müll.-Arg. wirken als Abführmittel während die frische Früchte tragende Pflanze mit Wasser gestoßen und ausgepreßt bei Diabetes gute Dienste leisten soll. *Phyllanthus niruri* var. *genuinus* Müll.-Arg., bekannt unter dem Namen *Quebra pedras*-*Blasensteinbrecher*, ist ein häufig vorkommendes Unkraut. Die Blätter dienen als energisch wirkendes Diuretikum, ferner bei Kolik, Menstruationsstörungen, Nieren- und Blasenkrankheiten; in großer Dosis wirken sie abortiv und toxisch. Die frischen Blätter enthalten 0,05 % einer organischen bitteren Substanz, 1,05 % Fett, 1,3 % Harzsäure von ekelerregendem Geschmack, 0,46 % Gerbsäure und 6,428 % Asche. Zu gleichen Heilzwecken, doch nicht so geschätzt, dienen: *Ph. diffusus*, *Ph. acutifolius*, *Ph. distichus*, *Ph. nobilis*, *Ph. grandifolius* und *Ph. speciosus*. Von *Hieronyma alchorneoides* Fr. Allem, *Urucú-rana*, falscher Orlean genannt, dient die Rinde der dicken Zweige als Abführmittel, das Pulver der Samen gegen Wassersucht und das Holz als dauerhaftes Bauholz. Aus den Samen erhielt

1. Compt. rendus 142, 95—97.

2. ebenda 140, 1808.

3. Chem.-Ztg. 1906, Rep. 16.

4. Ber. d. D. Pharm. Ges. 1906,

188 u. 225.

Verf. 0,045 % Kautschuk, 0,29 % *Urucurinsäure*, 0,005 % *Urucurin?*, geruchlos und von beißendem Geschmack, 0,68 % Fett, 3,543 %  $\alpha$ - und 3,314 %  $\beta$ -Harzsäure, 0,285 % Gallussäure, 0,8 % Gerbsäure, 3,82 % Stärke und 6,66 % Asche mit 22,46 % Kaliumsulfat. Die Zweige von *Pirauhea teifoliatu* Baill. dienen, zu einem Besen gebunden, den Indianern als Fischgift. Von *Crotonarten* beschrieb Verf. ausführlicher *Croton echinocarpus* Müll.-Arg., *Cr. compressus* Lam., *Cr. campestris* var. *genuinus* Müll.-Arg. und *Cr. antisymphiliticus*. *Cr. echinocarpus*, Blutbaum genannt, liefert besonders vor dem Erscheinen der neuen Blätter durch Einschnitte in die Rinde einen blutroten Saft, eine kinoähnliche Substanz. Der frische Saft hat ein spez. Gewicht = 1,160 bis 25° und enthält 79,6 % Wasser, 0,125 % Harz, 1,25 % roten Farbstoff, 13,28 % Gerbsäure, 0,248 % Gallussäure, 5,1 % Glykose und Schleim und 1,285 % Asche. Aus der frischen gestoßenen Rinde erhielt Verf. 0,502 % ätherisches Öl vom spez. Gewichte 0,942 bei 23°. Dasselbe besitzt anfangs gelbliche Farbe, die alsbald in lebhaft grün übergeht, einen penetrant aromatischen Geruch, von gewürzhaftem, scharfbrennendem Geschmack. Von *Cr. compressus* dienen die Blätter als Stomachicum, Sudorificum und Antispasmodicum, die Wurzel als Abführungsmittel. Die Blätter enthielten 0,327 % wachsartige Substanz, 0,046 % ätherisches Öl von brennend beißendem Geschmack und angenehmem Geruch, 0,792 % fettes Öl, 0,11 % Harz und 0,596 % Harzsäure, Gerbsäure wurde nicht gefunden. *Cr. campestris*, ein kleiner Strauch mit gelbbraun behaarten Ästen ist ein sehr geschätztes Heilmittel; die Blätter dienen als Diaphoretikum und Diuretikum, die Wurzel in Form des Dekoktes bei sekundärer Syphilis, Flechten und Lymphatitis. Die Wurzeln sind rübenartig, 10—16 cm lang, oben 2—3 cm im Durchmesser mit fahlbraunem, innen weißgelblichem Rindenkörper. Der Holzkörper ist weiß und geschmacklos. Eine kristallisierte Substanz konnte Verf. zu 0,21 % isolieren, welcher er den Namen *Velamin* beilegte. *Cr. antisymphiliticus*, eine bis  $\frac{1}{3}$  m hohe Pflanze mit länglich ovalen oder elliptischen, gesägten, mit sternförmig gruppierten Haaren bekleideten Blättern, traubigem Blütenstand mit kleinen weißen Blüten und kleiner runder Kapsel, besitzt eine aromatische Wurzel mit kampherähnlichem Geruch, welche als hochgeschätztes Antisyphilitikum dient. Sodann beschrieb Verf. ausführlich *Julocroton fuscescens*, einen in allen Teilen dicht befilzten, bis 2 m hohen Strauch, mit gesägten länglich herzförmigen, lang zugespitzten Blättern, oberseits dunkelgrau, weichhaarig, unterseits dicht grauweißlich befilzt. Die Blätter und Wurzeln werden von den Eingeborenen zu gleichen Heilzwecken wie *Croton antisymphiliticus* benutzt. Aus den Blütenähren erhielt Verf. 0,003 % kleine seiden-glänzende Nadeln, welche stark bitter schmeckten und Alkaloidreaktionen gaben, mit Tannin jedoch keine Fällung gaben. Durch Extraktion der getrockneten Blütenähren mit Petroläther erhielt Verf. ein braunes, dickflüssiges Fett. Gerbsäure war weder in den Blüten noch in den Blättern nachzuweisen. *Micranda elata* Müll.-



Arg., ein bis zu 20 m hoher Baum mit langgestielten, länglich verkehrt eiförmigen, ganzrandigen Blättern, besitzt Samen, welche den Rizinussamen sehr ähnlich sind und ein dickflüssiges gelbes abführend wirkendes Öl liefern. *Micranda siphinioides* Benth. liefert reichlich kautschukhaltigen Milchsaft.

*Johannesia princeps* Vellozo, großer Andabaum, Indianerpurganz, ein nicht hoher, doch dickstämmiger Baum mit großer, dicht belaubter Krone. Die Blätter sind drei- bis fünf-, selten siebenteilig, Lappen oval, verkehrt eirund und elliptisch, kahl, glänzend grün. Blütenstand monözisch, in reichblütigen Rispen, Blüten gelblich. Große eiförmige Sternfrucht mit festem, fleischigem Exokarp, holzigem, steinhartem Endokarp mit zwei länglich-ovalen Fächern, in jedem ein Same. Der Baum ist in allen seinen Teilen vom Volke als Heilmittel geschätzt. Der Verfasser hat bereits 1860—1864 die einzelnen Teile auf wirksame Substanzen untersucht. Er fand u. a. einen amorphen Bitterstoff; einen krystallisierten organischen Körper konnte er nicht isolieren, »wahrscheinlich aber ist ein solches Produkt vorhanden«. Das wichtigste Produkt des Baumes sind die Früchte. Sie sind officinell und werden sowohl in Substanz als auch in Emulsion benutzt; besonders findet das aus ihnen gewonnene fette Öl Verwendung. Zur Bereitung der Samenemulsion muß der toxisch wirkende Embryo aus dem Samen entfernt werden. Die Wirkung ist abführend. Die Blätter sollen zum Betäuben der Fische dienen, enthalten jedoch kein Saponin. Die Stammrinde wird nur in der Veterinärpraxis benutzt, schwach geröstet und gepulvert bei Fraßmangel des Hornviehs, der Pferde und Maultiere dem Futter beigemischt. Die Pfahlwurzelrinde — braun, korkartig, kleinwarzig, mit mehr oder weniger hervortretenden Längsrinnen — wird von Volke als Drasticum angewandt. Der Verf. isolierte daraus einen amorphen, farblosen Bitterstoff. Bei älteren Bäumen enden die Wurzelausläufer mit knolligen Anschwellungen. Diese Knollen werden in den Nordstaaten bei Hungersnot vom Volke ausgegraben und als Nahrung benutzt. Sie enthalten ein fettes Öl, das der Pfahlwurzel fehlt. Nach Mitteilung über verschiedene Hevea-Arten, die für die Kautschukgewinnung mehr oder weniger von Bedeutung sind, werden vom Verf. u. a. weiter angeführt: *Caperonia castannaefolia* St. Hil., eine meterhohe Pflanze, der Blätterdekot zur Waschung bei Wunden und Geschwüren dient.

*Acalypha pruriens* Nees et Mart. Der Milchsaft dieses kleinen Strauches dient zur Ätzung canuröser Wunden und Vertilgung der Warzen. Die Blätter rufen auf der Haut Entzündungen hervor. Die frischen Wurzeln von *Acalypha brasiliensis* var. *glabrata* Müll.-Arg. dienen — gestoßen, mit Mehlteig und gebratenem Speck gemischt — als Rattengift. Die Blätter von *Acalypha Pectoliti* Müll.-Arg. werden im Aufguß (10 auf 300 Kolatur), in drei Dosen per Tag zu nehmen, als Antisyphiliticum benutzt. Die Wurzel soll in kleiner Dosis als Drasticum bei Wassersucht wirksam sein. Die frischen, gestoßenen Blätter von *Alchornea iricurana*

Casaretti oder das konzentrierte Dekokt derselben werden als vorzügliches Wundheilmittel geschätzt. Die Samenkerne von *Pachystroma ilicifolium* Müll.-Arg. (Stachelmilchbaum) werden Pferden und Maultieren als Drasticum gegeben. Sie haben einen ekelhaften Geschmack, sind weiß, ölig. Das Dekokt der Blätter von *Bernardia sidioides* Müll.-Arg. einer einjährigen, bis  $\frac{1}{3}$  m hohen Pflanze wirkt energisch darmtreibend. Die Blätter sind behaart, gezähnt; die unteren elliptisch-rund, die oberen oval-lanzettlich. Die Blätter von *Tragia volubilis* var. *genuina* Müll.-Arg. (Milchliane) wirken ebenfalls diuretisch. Die Pflanze ist ein mehr kriechender als kletternder, milchreicher Strauch mit herzförmigen, gezähnten Blättern. Die Wurzel wird als Drasticum benutzt; der Milchsafft zur Vertilgung der Warzen, mit Fett gemischt gegen krebsartige Geschwüre, Wunden u. s. w.

Theodor Peckolt<sup>1</sup> veröffentlichte eine Zusammenstellung der Volksbenennungen der brasilianischen Pflanzen und Produkte derselben in brasilianischer (portugiesischer) und von der Tupisprache adoptierten Namen.

Neue Heilpflanzen aus Burma und ihre Anwendung durch die Eingeborenen wurden von Hooper<sup>2</sup> bekannt gegeben. Die burmesischen Namen sind in Klammern gleichzeitig verzeichnet. Das Öl der Samen von *Taraktogonos Kurtzii* (Kalawbin) und von *Semecarpus albus* (Chithee) wird gegen Aussatz benutzt. Die gepulverte Rinde von *Limonia acidissima* und von *Cinnamomum Tamala* wird zum Pudern und Schminken des Gesichtes der Frauen benutzt. *Acacia concinna* und *Garcinia turgida* enthalten in ihren Früchten Saponin und werden deshalb zum Waschen benutzt. Die Knollen von *Gloriosa superba* sind stark giftig und dienen oft zum Selbstmord. Als Mittel gegen Durchfall mit Magenbeschwerden dienen *Chenopodium album* (Myu), *Polygonum tomentosum* (Wetkyien) und *Streblus asper* (On-hne-bin), gegen Menstruationsbeschwerden *Ardisia humilis* (Shadwe) und *Elephantopus scaber*, gegen Gonorrhöe *Chrozophora plicata* (Gyasagank) *Heliotropium Indicum* (Hsinnhnamaung-bin), als Galactagogum *Copparis flavicans* und *Dioscorea bulbifera* (Khadu), gegen Acne *Aerua Javanica* (On-bwe), als Diureticum *Arundo Donax*, als Tonicum *Buddleia Asiatica* und *Sphaeranthus Indicus*, gegen Halsschmerzen *Copparis hastigera*, gegen Augenentzündungen *Cissampelos Pareira* und *Croton oblongifolius*, gegen zu starken Wochenfluß nach der Geburt *Euphorbia antiquorum* (Teinganeik-tazaung) und *Premna latifolia* (Seiknangyi), gegen Zahncaries *Rosa involucrata* (Myit-king) und als Wundmittel *Sphaeranthus Peguensis* (Koea-bin) und *Ventilago calyculata* (Twe det), endlich gegen Schlangenbiß *Leucaena glauca* (Aseik-hpye-bin). Als Veterinärmittel werden außerdem noch angewandt *Acacia farnesiana* (Parasitenmittel), *Ocimum canum* (Diuretikum) und *Xanthium strumarium* (Tonikum).

1. Pharm. Review 1905, 378; 1906, 17 u. 33.  
1904, 956; Pharm. Centralh. 1905, 340.

2. Pharm. Journ.

Die Arzneipflanzen der südamerikanischen Provinz Corrientes wurden unter Angabe der wissenschaftlichen und der beim Volke gebräuchlichen Bezeichnung von Rojas Acosta<sup>1</sup> zusammengestellt.

Als Giftpflanzen aus Westaustralien wurden von Holmes<sup>2</sup> angeführt: *Gasterolobium bidens* Meisn., *Gasterolobium polystachyum* Meisn., und *Mirbelia racemosa* Turcz. Viele Vergiftungen von Haustieren sollen diesen Giftpflanzen zuzuschreiben sein, auch soll das Fleisch der an diesen Giften gestorbenen Tiere giftige Eigenschaften annehmen. Die giftigen Stoffe dieser Pflanzen, ebenso wie irgendwelche Gegenmittel, sind bislang nicht bekannt.

A. C. Crawford<sup>3</sup> machte pharmakologische Mitteilungen über *Kalmia latifolia* und *Phoradendron flavescens*, zwei amerikanische Pflanzen, von denen die erste eine pilocarpinartige Wirkung ausübt, während die zweite den Blutdruck steigert und die Harnausscheidung vermehrt.

Über die Albane und Fluavile der Sumatra-Guttapercha berichteten Tschirch und Müller<sup>4</sup>. Verff. erhielten 3 Albane, das  $\alpha$ -Sumalban vom Schmp. 228°, das  $\beta$ -Sumalban vom Schmp. 152° und das  $\gamma$ -Sumalban vom Schmp. 142° mit den entsprechenden Formeln:  $C_{60}H_{80}O_2$ ,  $C_{50}H_{64}O_2$  und  $C_{50}H_{64}O_2$ . Sowohl die Sumalbane wie auch das Sumafluavil ließen sich in je einen Alkohol (Resinol) und in Zimtsäure spalten. Sämtliche Körper geben die verschiedenen Phytosterinreaktionen in veränderter Form. Die Ergebnisse und die Färbungen sind tabellarisch zum Vergleich zusammengestellt.

Die Bestandteile der Guttapercha von Deutsch-Neu-Guinea erhielten Tschirch und Müller<sup>5</sup> sämtlich kristallinisch. Die Trennungsmethode der Körper beruht auf allmähliches Behandeln des Rohproduktes mit heißem Wasser, Alkohol, Chloroform und Fällen der alkoholischen Lösung mit salzsäurehaltigem Wasser und der Chloroformlösung mit Alkohol. Es wurden auf diese Weise erhalten: Guinalban, das durch Umkristallisieren aus Alkohol in drei Körper  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Alban vom Schmp. 171°, 136° und 111° und den entsprechenden Formeln:  $C_{42}H_{70}O$ ,  $C_{32}H_{52}O$  und  $C_{22}H_{32}O$ . Die Formeln wurden durch Molekulargewichtsbestimmungen nach Beckmann sicher gestellt. Weiter wurde erhalten Guinafluavil, das als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Fluavil mit dem Schmp. 83° und 78° und den Formeln:  $C_{22}H_{36}O$  und  $C_{15}H_{24}O$  unterschieden wird. Die Albane und Fluavile ließen sich in je einen Alkohol und Zimtsäure spalten. Das in Alkohol Unlösliche bestand aus Guinalbanan vom Schmp. 62° und der Formel  $C_{48}H_{88}O$  und Guinagutta, einem kristallinischen Kohlenwasserstoff von nicht scharfem Schmelzpunkt (und nach dem Trocknen im Wasserstoffstrom) der Formel:  $C_{10}H_{16}$ . Alle diese Körper wurden so oft umkristallisiert, bis sie unter dem Mikroskop einheitliche Kristalle zeigten. Sämtliche Körper gaben die ver-

1. Rev. farm. Buenos-Ayres 1905, 115.

2. Pharm. Journ. 1905,

141; d. Pharm. Centralh. 1905, 837.

3. Chem. and Drugg. 1905, 469.

4. Arch. der Pharm. 1905, 133.

5. Arch. der Pharm. 1905, 114.

schiedenen Cholesterin- bzw. Phytosterinreaktionen, wenn auch oft in etwas veränderter Form.

Eine guttaperchaartige Substanz in dem Harze des Karitebaumes ist von Fr. Frank und Ed. Marckwald<sup>1</sup> in einer Menge von etwa 25% des Rohharzes gefunden worden. Sie enthielt allerdings nach mehrfacher Reinigung noch etwa 8% Sauerstoff. Der Karitebaum, *Bassia Parkii*, spielt auch in einigen deutschen Kolonien eine Rolle, weil aus seinen Früchten die sogenannte Sheabutter gewonnen wird. Das Harz zeichnet sich durch auffallenden Zimteruch aus, sodaß die Isolierung von Zimtsäure und Lupeol, wie aus echter Guttapercha, wahrscheinlich ist.

Die Gutta des Karitebaumes ist bezüglich ihrer Verwendbarkeit sehr verschieden beurteilt worden. Nach E. Ackermann<sup>2</sup> gibt es zwei Arten des Baumes, von denen die gelbe keine oder nur eine minderwertige Gutta liefert, während diejenige der roten Art ganz vorzüglich ist, wie aus einem Vergleiche derselben mit guter Sunda-Gutta hervorgeht. Es enthalten nämlich:

	Karite-Gutta	Sunda-Gutta
Reingutta	92,0%	91,5%
Alban	5,8 „	6,0 „
Fluavil	2,2 „	2,5 „

Zur Feststellung der Quellungsfähigkeit der Kautschukarten hat R. Ditmar<sup>3</sup> je 1 g bei 15° C. mit 75 ccm Schwefelkohlenstoff übergossen, 10 Minuten mit der Maschine geschüttelt, 5 ccm der Lösung in ein Wägegläschen abpipettiert, wieder 10 Minuten geschüttelt, 5 ccm entnommen und so fort. Das in Lösung Gegangene wurde nach dem Abdunsten und Trocknen gewogen und ohne Rücksicht darauf, daß durch das Abpipettieren das Verhältnis des Lösungsmittels zum gelösten Präparate verändert wurde, die mit 20 multiplizierten Gewichte der von je 5 ccm erhaltenen Trockenrückstände als »Prozente« bezeichnet und graphisch in Quellungskurven eingetragen. Aus den Untersuchungen wird geschlossen, daß trockener Rohpará schwerer quillt, als Reindimethyloktadien und viel leichter als entharzter Pará. Feuchter Pará bildet eine Emulsion, die nach einiger Zeit nicht weiter abquillt. Dasselbe gilt von feuchtem mastizierten (durch Walzen unter Erwärmung in mastixähnliche Form gebrachter) Pará. Verschiedene entharzte Kautschuksorten sind je nach ihrer Polymerisationsstufe verschieden quellbar. Je mehr Harz ein Kautschuk enthält, desto leichter ist er in Schwefelkohlenstoff quellbar. Mastizierter Kautschuk quillt rascher als trockener Rohpará. Reindimethyloktadien quillt leichter als mastizierter, trockener Pará. Bewegung erhöht die Quellung, Wärme begünstigt das Aufquellen, verzögert aber das Abquellen. Die Versuche wurden auch mit anderen Lösungsmitteln, Benzol, Aether, Chloroform, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther vom Siedepunkt 43 bis 48° C. wiederholt. Verf.

1. Chem.-Ztg. 1904, 377.  
Ztg. 1905, Rep. 234.

2. Chem.-Ztg. 1905, Rep. 233.

3. Chem.-

hält es für fraglich, ob nicht der Sauerstoff in mit Aceton entharztem Kautschuk von acetonunlöslichen Harzen herrühre.

Die Untersuchung der Balata führten Tschirch und Schereschewski<sup>1</sup> mit folgenden Resultaten durch: Es waren löslich in

siedendem Wasser	5,7 %
„ Alkohol	41,5 %
„ Aceton	42,5 %
„ Äther	87,0 %
erwärmtem Chloroform	86,8 %

Der Wassergehalt betrug 1,72 %, Aschegehalt 0,96 %, Harzgehalt (durch Erschöpfen mit siedendem Alkohol) 41,5 %, Guttagehalt (durch Erschöpfen des entharzten Produktes mit Chloroform) 45,3 %. Die wasserlöslichen Anteile bestanden aus Gummi, welches die Mohlisch'sche Reaktion, die Furfurolreaktion nach Schiff und die Pyrrolreaktion<sup>2</sup> gab, jedoch keine optische Drehung besaß und frei von Oxydasen war. In dem in Alkohol löslichen Anteil der Balata wurden 2 kristallisierende Körper  $\alpha$ -Balalban und  $\beta$ -Balalban sowie ein nicht kristallisierender Körper Balalfluavil aufgefunden. Zimtsäureester waren in der untersuchten Balata nicht vorhanden. Die durch Erschöpfen des entharzten Produktes mit Chloroform erhaltene Balagutta besteht aus sichelförmigen Nadelchen und verändert sich an der Luft sehr bald, büßt sehr schnell ihre Elastizität ein und wird gelblich und in Alkohol löslich. Daß die naturelle Balata so gut haltbar ist, liegt an der Weichheit der Harzbestandteile. Tschirch hebt als bemerkenswert hervor, daß der isolierte, von den sog. Harzbestandteilen befreite Kohlenwasserstoff ein schon an der Luft rasch veränderlicher Körper ist. Ebenso wie die Balagutta ist auch das zuletzt noch aus der Balata dargestellte Albanan ein an der Luft sich schnell verändernder Körper.

*Über Kautschukbestimmungen;* von Budde<sup>3</sup>. Verf. empfiehlt ein Verfahren zur Bestimmung des Kautschuks, bei welchem der Reinkautschuk in das Bromadditionsprodukt, den Tetrabromkautschuk, übergeführt und als solcher auf gewogenem Filter zur Wägung gebracht wird. 456 g Tetrabromkautschuk  $(C_{10}H_{16}Br_4)_x$  zeigen 136 g Reinkautschuk  $(C_{10}H_{16})_x$  an. Als Bromierungsflüssigkeit dient folgende Lösung: In 1000 ccm des käuflichen Tetrachlorkohlenstoffes werden 16 g Brom (= 6 ccm) und 1 g Jod gelöst. Das Jod dient als Überträger des Broms. Das Verfahren selbst ist folgendes: 1 g des zu untersuchenden Kautschuks wird mit Tetrachlorkohlenstoff im Meßkolben übergossen. Nach eingetretener Lösung wird bis zur Marke aufgefüllt. Ein aliquoter Teil wird, wenn nötig, durch Glaswolle filtriert und mit Tetrachlorkohlenstoff auf ungefähr 50 ccm nachgespült. Nun werden 50 ccm der obigen Bromierungsflüssigkeit hinzugegeben. Nach wiederholtem Umschwenken trübt sich die Flüssigkeit durch gebildeten Tetrabromkautschuk, der sich als schleimige Masse am Boden festsetzt. Nach Verlauf einer halben Stunde wird durch Zusatz des halben Vo-

1. Arch. der Pharm. 1905, 358.  
3. d. Apoth.-Ztg. 1905, 421.

2. Pharm. Centralh. 1905, 501.

lamens absoluten Alkohols (50 ccm) der Bromkautschuk in die von Weber beschriebene beständige Form übergeführt. Die Mischung wird hellgelb und kann leicht filtriert werden. Der Tetrabromkautschuk wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, anfangs mit einem Gemisch aus 2 Teilen Tetrachlorkohlenstoff und 1 Teil Alkohol, darauf vollständig mit absolutem Alkohol ausgewaschen und zwischen 50—60° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Vorschrift muß genau innegehalten werden, weil auch verschiedene Harze, wie das Dammarharz, Bromadditionsprodukte geben, die in anderen Mischungen des  $\text{CCl}_4$  und des Alkohols nicht immer löslich sind. Enthält das Kautschukheftpflaster noch Bleipflaster, was übrigens selten der Fall ist, so muß nach dem Auswaschen mit Alkohol mit schwach angewärmtem destilliertem Wasser nachgespült werden, das Wasser wird nach Entfernung des Bleibromids wieder durch Alkohol verdrängt. Nach diesem Verfahren wurde in Kautschukrohprodukten, in Kautschukplatten und Kautschukheftpflastern verschiedenster Herkunft der Reinkautschuk bestimmt. Doppelte Analysen derselben Substanz gaben die gleichen Resultate. Nur, wenn es nicht gelingt, die Lösung klar aus dem Kolben zu entnehmen bzw. klar durch Glaswolle zu filtrieren, weichen die Ergebnisse um wenige Prozente von einander ab. Ist auch der Bromkautschuk schon äußerlich als unrein zu bezeichnen — in einem Falle war er durch ein Färbungsmittel blau gefärbt, welches immer durch die Glaswolle ging, — so muß der Bromgehalt des Bromkautschuks ermittelt und aus ihm der Reinkautschuk berechnet werden. Die Elementaranalyse hatte bei dem aus sehr dünner und durch Filtrierpapier filtrierter Lösung des Kautschuks hergestellten Bromkautschuk ein der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Br}_4$  entsprechendes Ergebnis.

*Beiträge zur Chemie des Kautschuks* lieferte R. Ditmar<sup>1</sup>. Kautschuk und alle Fraktionen, die bei seiner trockenen Destillation erhalten werden, geben mit konzentrierter Schwefelsäure eine blutrote Färbung, die bei geringem Wasserzusatz wieder verschwindet. Ebenso erhält man die Ribau'sche Farbreaktion mit Antimontrichlorid, wenn man ein glühendes Platindrahtrohr mit einem Kristall von Antimontrichlorid füllt und so eine Perle herstellt. Taucht man diese in die Fraktionen des Kautschuks, so erhält man sofort eine typisch karneolrot gefärbte Perle. Taucht man die Perle in eine konzentrierte Polyprenchloroformlösung, so wird sie zunächst trüb milchig, ohne eine Färbung anzunehmen. Nähert man sie aber vorsichtig einer Bunsen-Flamme, so wird sie karneolrot, wie die Terpenfraktionen des Kautschuks. Aus diesem Verhalten folgert Verf., daß der Kautschuk kein aromatisches Terpen ist, sondern nur allmählich in solche übergeht. Er hält den Kautschuk für einen labilen, hochpolymerisierten Körper, welcher zwischen einem ungesättigten Kohlenwasserstoff und den aromatischen Terpenen gelegen ist. Als Kolloid besitzt er kein festes Molekulargewicht,

1. Chem.-Ztg. 1905, 175.

sondern dieses richtet sich nach der Polymerisationsstufe des Kautschukkohlenwasserstoffes und diese wechselt je nach den äußeren Bedingungen, Temperatur, Druck u. s. w. Ferner ist es Verf. auch gelungen, mit Sicherheit nachzuweisen, daß der Kautschuk teilweise in Äther löslich ist. Die bisherigen Ansichten darüber sind noch nicht geklärt.

Aus den Untersuchungen von C. Harries<sup>1</sup> über die Beziehungen zwischen den *Kohlenwasserstoffen aus Kautschuk und Guttapercha* hat sich ergeben, daß der Kautschuk- und Guttaperchakohlenwasserstoff auf dieselbe chemische Grundsubstanz, nämlich das 1,5 Dimethylzyklooktadien (1,5) zurückgeführt werden können. Ihre Verschiedenheit ist nicht durch eine andere Lagerung der Doppelbindungen verursacht. Der Guttaperchakohlenwasserstoff liefert bei der Behandlung mit Ozon quantitativ ein Diozonid der Formel  $C_{10}N_{16}O_8$  wie der Parakautschuk, welcher die gleiche Molekargröße besitzt und die gleichen Spaltungsprodukte mit Wasserdampf liefert, nämlich Lävulinaldehyd bezw. -säure und Lävulinaldehyddiperoxyd. Diese Spaltungsprodukte wurden quantitativ bestimmt und die Abwesenheit anderer Stoffe festgestellt. Dagegen liefert das Ozonid aus Guttapercha nicht dieselben Mengen Lävulinaldehyd und Lävulinsäure wie dasjenige aus Kautschuk, sondern das konstante Mengenverhältnis von Aldehyd und Säure ist gerade umgekehrt. Die Ozonide  $C_{10}N_{16}O_8$  aus Kautschuk und Guttapercha sind somit verschieden und wahrscheinlich stereoisomer.

*Kautschukgewinnung und Kautschukhandel am Amazonasstrom;* von E. Ule<sup>2</sup>.

Für die Gewinnung des *Kräuter-Kautschuks* sind nach Guber<sup>3</sup> folgende Verfahren in Anwendung: 1. Extrahieren der Blätter mit Schwefelkohlenstoff, Abdestillieren und Reinigen des Kautschuks mit Salzsäure oder Zinnchlorür. 2. Lösen der Cellulose mit Pottasche- oder Sodalösung und Extrahieren des Rückstandes mit Benzin (Benzol?). Es hinterbleibt nach dem Abdampfen der Lösung reiner Kautschuk. 3. Entfernen der Harze und des Chlorophylls mit Alkohol und Gewinnung des Kautschuks aus den Rückständen mit Tetrachlorkohlenstoff. 4. Einwirkenlassen einer 10%ig. Soda-lauge bei 2,5 Atmosphären Druck und etwa 135° C., Mahlen des behandelten Produktes, Entfernen der Fasern und Waschen des so gewonnenen Kautschuks. 5. Lösen der Cellulose mit Schwefelsäure und Waschen des Rückstandes, aus dem der Kautschuk mit Hilfe eines warmen Wasserstrahls zwischen 2 in entgegengesetzter Richtung sich drehenden Zylindern erweicht und gesammelt wird, während die Cellulose fortgeschwemmt wird. 6. Rein mechanisch ohne chemische Mittel. Die Rinden werden gemahlen und gesiebt, das Feinpulver wird entfernt. Die gröberen Stücke enthalten den Kautschuk und werden mit warmem Wasser behandelt. Die Pro-

1. Ber. d. D. chem. Ges. 1905, 3965.  
1905, 1—72; Pharm. Centralh. 1905, 379.  
d. Pharm. Centralh. 1905, 578.

2. Beitr. z. Tropenpflanzer  
3. Tropenpflanzer 1905, 150.



zedur, Mahlen, Sieben und Warmwasserbehandlung wird mit demselben Material mehrmals wiederholt.

*Der Almeida-Kautschuk* ist von d'Almeida in Portugiesisch-Angola entdeckt worden. Sein botanischer Ursprung ist nach G. van den Kerkhove<sup>1</sup> noch unbestimmt. In Frage kommen *Euphorbia Tirucalli*, *E. rhipsaloides* und *Fockea multiflora*. Die Gewinnungsart wird streng geheim gehalten. Der Kautschuk ist sehr harzreich und trocken, sodaß größere Zusätze zu Gummiwaren diese nach der Vulkanisation hart und brüchig machen. Er kann daher nur zu harten Waren verarbeitet werden. Die Produktion betrug im Jahre 1904 etwa 150 bis 200 Tonnen.

Eine neue Kautschuk liefernde Liane, *Clitandra Simoni* aus Nord-Kamerun beschrieb E. Gilg<sup>2</sup>. Dieselbe ist mit *Cl. viscidiflua* K. Sch., *Cl. Bartiri* Stapf und *Cl. nitida* Stapf verwandt, weicht aber von diesen durch Blattbau, Blattnervatur und Blütenverhältnisse stark ab.

*Vergleichende Beobachtungen über die Kautschukerträge aus Kickzia elastica* von Strunk<sup>3</sup>. Verf. hat an geeignete Persönlichkeiten in den Kautschukdistrikten am Kamerunberge und in Südkamerun Fragebogen verteilt und auf Grund dieser eine Reihe vergleichender Anzapfungsversuche anstellen lassen. Ferner hat Verf. persönlich Anzapfungen vorgenommen, auch einen Baum nach Art der Eingeborenen gefällt und das größtmögliche Kautschukquantum zu erhalten versucht und hierbei folgendes ermittelt: Die von Schlechter in seinem Buche »Westafrikanische Kautschuk-Expedition 1899/1900«, S. 237 angegebenen Erträge, 3,4 kg Latex und 2 kg Kautschuk aus angeblich etwa siebenjährigen Bäumen sind in keinem Falle auch nur annähernd erreicht worden. Siebenjährige Bäume sind etwa 12 m hoch und haben 1 m über dem Boden etwa 50–60 cm Umfang. Beim Fällen eines solchen Baumes und gründlichem Ausbeuten desselben, wie beim Raubbau üblich, erhielt Strunk nur 74 g Kautschuk. Im Südkamerungebiete sind allerdings die Ausbeuten an Latex wie an Kautschuk etwa doppelt so groß wie am Kamerunberge. Es scheint jedoch entgegen verbreiteten Ansichten nicht möglich zu sein, bereits intensiv angezapft gewesene Bäume im folgenden Jahre schon wieder mit gleichem Erfolge anzupapfen. Verf. stellte fest, daß im Anfang des Jahres 1905 infolge weit hinter den gehegten Erwartungen zurückbleibender Erträge in den ältesten Versuchspflanzungen die Stimmung in den Pflanzerkreisen stark abflaute. Wenngleich bei älteren Bäumen die Erträge ein gut Teil besser werden, so ist doch bereits zu erkennen, daß die anfangs gehegten Hoffnungen auf überreichliche Erträge der Kickzia-Pflanzungen unberechtigt waren.

*Untersuchungen über die Gewinnung des Kautschuks von Manihot Glaziovii*. Von A. Zimmermann<sup>4</sup>. In einer zweiten

1. Chem.-Ztg. 1905, Rep. 79.  
Gartens u. Mus. z. Berlin 1905, 169.

2. Notizbl. des Königl. botan.

3. Gummi-Ztg. 1905, S. 248; d.

Chem.-Ztg. 1906. Rep. 7.

4. Der Pflanzler 1905, 305.

Mitteilung über diese Frage berichtete Verf. u. a. auch über Versuche mit verschiedenen Koagulationsmitteln. Es sollte festgestellt werden, durch welche Stoffe der aus den Wurzeln austretende Milchsaft am Stamme selbst am besten zur Koagulation gebracht werden kann. Als unbrauchbar erwiesen sich Alaun (5%ige Lösung), Ammoniak, Ferrocyankalium (5%), Kaliumbichromat (5%) und Sublimat (1 und 5%). Eine nur unvollständige oder zum mindesten sehr langsame Fällung bewirken: Formalin (2%), Kochsalz (2 und 5%) und Pyridin (2 und 4%). Gerbsäure (2 und 5%) rein und in Form von Rindenextrakt von *Acacia recurrens* bewirkte eine breiartige Fällung. Eine gute Fällung wurde mit Salzsäure, Schwefelsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Zitronensäure, Lysol und roher Karbolsäure erhalten. Verf. fand als ausreichend eine 3%ige Lösung von roher Karbolsäure. Diese ist billig und verhindert auch noch das Auftreten der mit widerlichen Gerüchen verbundenen Fäulnis. Fraglich ist es, wie dieser Kautschuk bewertet wird.

*Die Kautschuk- und Guttapercha-Kultur in den deutschen Kolonien* soll nach P. Preuß<sup>1</sup> durchaus nicht aussichtslos sein. In Kamerun und Neu-Guinea ist die Kultur der Kautschukbäume wie auch die Kautschukgewinnung in den bereits bestehenden Plantagen wegen der sehr günstigen klimatischen und geologischen Verhältnisse sogar eine recht lohnende, und der Vorsprung, den andere Länder in der Kultur der Kautschukpflanzen vor den deutschen Kolonien voraus haben, soll mit Ausnahme von Ceylon und Malakka nicht sehr bedeutend sein. Für Südwestafrika kommt wegen des eigenartigen Klimas zur Kautschuk-Kultur vor allem die Guayule-Pflanze, *Parthenium argentatum* in Frage. Auch die Guttapercha-Kultur hat in den deutschen Kolonien keine schlechten Aussichten, da *Palaequium oblongifolium* dort leicht zu züchten ist. Es besteht daher die Hoffnung, daß in Zukunft ein Teil des deutschen Bedarfs an Kautschuk und Guttapercha aus Kulturen der deutschen Kolonien gedeckt werden wird.

*Guayule-Kautschuk* und seine wirtschaftliche Bedeutung für Mexiko und Deutsch-Südwestafrika besprach R. Endlich<sup>2</sup>. Der Guayule, *Parthenium argentatum*, ein Zwergbaum aus der Familie der Kompositen von etwa 0,2 bis 1 m Höhe, hat einen reich verzweigten Stamm mit grauer Rinde. An den vielfach knorrigen Zweigenden entwickeln sich die Erneuerungssprosse mit gestielten, teils lanzettlichen, ganzrandigen, teils buchtig gezähnten silbergrauen Blättern von 2 bis 4 cm Länge und 0,3 bis 1 cm Breite entweder eine buschige oder eine schirmartige Krone bildend. Die unscheinbaren gelblichen Blütenköpfe sitzen auf (bis 20 cm) langen Stielen. Die Guayule, die erste bis jetzt bekannte Kautschuk liefernde Komposite, hat die Eigentümlichkeit, daß seine Rinde im Gegensatz zu den übrigen Kautschukpflanzen keinen Milchsaft enthält.

1. Tropenpflanzer 1906, 297; d. Pharm. Centralh. 1906, 18.

2. Tropenpflanzer 1905, 233.

Kautschuk scheint vielmehr im Zellsaft sowohl der Rinde als auch des Holzes gelöst zu sein und wird aus diesen durch besondere Behandlung gewonnen. Der Guayule-Kautschuk nimmt an der Oberfläche bald eine schwärzliche Färbung an, während er im Innern seine ursprüngliche grünlichgraue Farbe beibehält. Sein Nachteil besteht in dem Gehalt an fremden Bestandteilen, d. s. etwa 27 % Gummi, aromatische Substanzen und Holzteilchen, dagegen besitzt er die gute Eigenschaft, daß er sich sehr leicht vulkanisieren läßt. Er eignet sich sehr gut als Beimischung zu den besseren Kautschuksorten. Die Guayule-Pflanze hat vor den übrigen Kautschukpflanzen die Vorteile voraus, daß sie sehr bescheiden in ihren Ansprüchen an den Boden und die Feuchtigkeit ist und noch auf unfruchtbaren Ländereien gedeiht, wenn dieselben nur genügend kalkhaltig sind, daß sie in einem gesunden subtropischen Klima gedeiht, gegen Nachtfrost unempfindlich ist und das ganze Jahr ausgebeutet werden kann.

Das Harz des *Mikindani-Kautschuks aus Deutsch-Ostafrika* haben Tschirch und Müller<sup>1</sup> durch Extrahieren des mit Wasser ausgekocht und darauf zerschnittenen Kautschuks mit Aceton dargestellt und in diesem Harz zwei Albane, das  $\alpha$ -*Danialban* vom Schmp. 178° und der Formel:  $C_8H_{12}O$  und das  $\beta$ -*Danialban* vom Schmp. 149° und der Formel:  $C_{10}H_{16}O$  aufgefunden, die durch kalten Alkohol kristallinisch erhalten werden konnten. Beide Körper gaben die Phytosterinreaktionen in etwas veränderter Weise, ähneln dem Phytosterin jedoch sehr in ihren Reaktionen.

Ein kautschukartiger Stoff vom *Nyassa*, der von John Booth aus Songea eingesandt war, stammt nach Untersuchungen von Warburg<sup>2</sup> von der im tropischen Afrika weit verbreiteten Apocynacee *Diptorrhynchus Mosambicensis*. Bei der Gewinnung schien das Produkt ähnlich wie Kautschuk zu sein, aber in seiner größeren Klebrigkeit mehr der Guttapercha ähnelnd. Es gibt wie Kautschuk lange Fäden und läßt, auf die Hand gestrichen, unter dem Einfluß von Wasser leicht los. In Wasser gekocht, läßt es einen klebrigen Rückstand zurück. Die Bälle verhärten bald, aber unähnlich dem Kautschuk. Nach Untersuchung von Thoms ist das Produkt als Kautschukersatz völlig unbrauchbar, da es fast ganz aus Harz besteht.

*Kautschuk aus Neu Guinea*; von G. Fendler<sup>3</sup>. Bekanntlich besitzt die Neu Guinea-Kompagnie bedeutende Kautschukpflanzungen in der Umgebung von Stephansort, wo besonders *Castilloa* und *Ficus elastica* angepflanzt werden, von denen namentlich die letztere bevorzugt wird, da man von ihr frühere Erträge erwartet. Die zur Untersuchung eingesandten Proben von Stephansort bestätigen diese Annahme, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

1. Archiv der Pharm. 1905, 141.

2. Tropenpflanzer 1905, 40; d. Pharm. Centralh. 1905, 288.

3. Tropenpflanzer 1904, 140.

Probe No.	1	Ficus elastica	5jährig	Kautschuk	Harz
				83,8 %	7,8 %
"	"	2	"	4	73,3 "
"	"	6	"	8	46,0 "
"	"	5	"	2	62,0 "
"	"	4	Castilloa elastica	5	75,3 "
"	"	8	"	8	72,0 "
"	"	7	"	2	38,0 "
					54,8 "

Nr. 1 und 2 sind als guter Kautschuk zu bezeichnen, Nr. 3 und 4 als recht mittelmäßig, Nr. 5 und 6 als minderwertig, Nr. 7 als nahezu wertlos. Es scheint, als ob das Alter der Bäume einen ganz bedeutenden Einfluß auf die Qualität des Kautschuks ausübt, und als ob zu junge Bäume für die Kautschukgewinnung ungeeignet sind.

Zwei neue Kautschukpflanzen auf Madagaskar beschrieb Jumelle<sup>1</sup>. Der *Pirahazo* gehört zu den Euphorbiaceen und liefert einen Kautschuk von guter Mittelqualität, der nach einer von Michelin ausgeführten Analyse 1,03 % Asche, 0,70 % Feuchtigkeit, 9,34 % acetonlösliche Harze und 88,93 % Kautschuk enthält. Das Waschmuster war von ziemlich heller Farbe. Der *Pirahazo*-kautschuk ist reich an ätherlöslichen Kautschukkohlenwasserstoffen, ist also wenig sauerstoffhaltig. Um eine vollständige Abscheidung des Kautschuks aus der Milch zu erreichen, muß eine ziemlich große Menge von Schwefelsäure oder Alkohol angewendet werden. Leider vermischen die Eingeborenen teils aus botanischer Unkenntnis, teils aus Gewinnsucht den *Pirahazosaft* mit den Milchsäften anderer Euphorbieen, die dem *Pirahazo* sehr ähneln. Infolge dieser Verfälschungen ist aber der Preis des *Pirahazo* auf dem Markte zu Soalala erheblich zurückgegangen. Die zweite Pflanze, der *Vahimainty*, wird bereits seit einiger Zeit zur regelrechten Kautschukgewinnung benutzt, ist aber erst jetzt im botanischen Museum zu Kew als zu den Asclepidiaceen gehörig näher bestimmt worden. Auch dieser Kautschuk soll eine gute Mittelqualität sein.

Über Kautschuk und Guttapercha auf den Philippinen; Monographie von P. L. Shermann<sup>2</sup>.

Über Kautschukmisteln berichtete O. Warburg<sup>3</sup>. Die Entdeckung der Kautschukmistel geschah durch Giordana, der vor 2½ Jahren in Venezuela den Kautschukgehalt einiger Mistelgewächse feststellte. Es werden in Venezuela mehrere Kautschukmisteln unterschieden, großfrüchtige, mittelfrüchtige und kleinfrüchtige Arten. Den besten bzw. meisten Kautschuk liefert die großfrüchtige Art, brauchbaren Kautschuk gibt auch die mittelfrüchtige Art, während wir über die kleinfrüchtigen Arten nur schlecht unterrichtet sind. Die Untersuchung des eingesandten Herbarmaterials im Berliner Botanischen Museum hat folgendes interessante Resultat ergeben:

1. Chem.-Ztg. 1905, Rep. 238.

2. Manila, Bureau of Public Printing 1903.

3. Tropenpflanzer 1905, 638.

1. Die großfrüchtige Art ist *Strutanthus syringifolius* Mart. —  
 2. Die mittelfrüchtige Art ist *Phthirusa Theobromae* (Willd.) Eichl.  
 — 3. Die kleinfrüchtige Art I ist *Phthirusa pyrifolia* (H. K. B.) Eichl., Art II ist eine sehr merkwürdige, wahrscheinlich einer neuen Gattung angehörige Form, Art III sind drei verschiedene Phoradendron-Arten, darunter *Phoradendron rubrum* (L.) Griseb., sowie zwei noch unbekannte Arten, die Verf. als *Phoradendron Giordanae* Warb. und *Phoradendron Knoopii* Warb. bezeichnen will, Art IV ist eine neue *Strutanthus*-Art, *Strutanthus Roversii* Warb. Die Erntebereitung aus den Früchten ist eine einfache; entweder man trocknet die reifen Früchte und verfertigt, wenn nicht in der Nähe eine Aufbereitungsanstalt ist, durch einfaches Mahlen oder Stampfen und Aufschlämmen mit Wasser einen zwar noch unreinen, aber doch billig transportierbaren Rohkautschuk; oder man quetscht die noch unreifen Früchte in einer Presse aus, gießt die Flüssigkeit durch ein Sieb und koaguliert den Kautschuk in dem Filtrate, um ihn dann in einer Presse zu entwässern und als fertige Fladen zu versenden.

*Der bakterielle Ursprung des vegetabilischen Gummi.* Bei Kulturen von *Bacterium Acaciae* und *Bacterium metarabicum* auf einem aus Saccharose, Kartoffelsaft, Tannin und Agar bestehenden Nährboden konnte bisher Gummibildung (Arabin und Metarabin) beobachtet werden. R. Gv. Smith<sup>1</sup> stellte Versuche an, um das Wesen der Schleimbildung zu erforschen und die Ausbeute derartig zu steigern, daß eine praktische Verwendung sich ermögliche. Die Schleimerzeugung ist abhängig von der Beschaffenheit des Nährbodens, von der Dauer des Wachstums des Bakteriums auf demselben und von der Lebenskraft des letzteren. Ein besonders geeigneter Nährboden ist folgender: 2 T. Lävulose, 1 T. Glycerin, 0,1 T. Asparagin, 0,1 T. Sumachtannin, 0,1 T. Kaliumzitrat, 2 T. Agar in 100 T. Wasser. Verf. fand, daß es Bakterien gibt, welche auf geeigneten Nährboden im Laboratorium Schleim erzeugen, und daß dieselben Organismen auch in schleimproduzierenden Geweben anzutreffen sind. Daraus schließt Verf., daß der Ursprung aller ausgeschwitzter Gummisorten mit großer Wahrscheinlichkeit bakterieller Natur ist.

## II. Spezieller Teil.

### Abietaceae.

*Die Koniferen, welche Abietene liefern,* hat Wenzell<sup>2</sup> hinsichtlich ihrer botanischen Zugehörigkeit und ihres Vorkommens erforscht.

1. Ztschr. f. angew. Chem. 1905, 998.

2. Pharm. Review 1904, 408.

*Zur Kenntnis des amerikanischen Kolophoniums (Abietinsäure);* von Paul Levy<sup>1</sup>. Für die Abietinsäure, welche bekanntlich den Hauptbestandteil des amerikanischen Kolophoniums ausmacht und sich aus diesem nach verschiedenen Methoden darstellen läßt, führt die neuere Literatur fast ausschließlich die von Mach aufgestellte Formel  $C_{19}H_{19}O_2$  an. Diese ist aber trotz der Bestätigung, die sie durch die Arbeiten von Tschirch und Studer und Easterfield und Bagley gefunden hat, falsch und muß, wie aus Verfs Arbeit hervorgeht, notwendigerweise durch die alte Trommsdorffsche Formel  $C_{20}H_{30}O_4$  in der einfacheren Form  $C_{20}H_{30}O_2$  ersetzt werden, eine Formel, für die übrigens schon Fahrion lebhaft eingetreten ist.

*Der Harzbalsam von Abies amabilis* wird nach Rabak<sup>2</sup> als Substitution des Balsams von *Abies balsamea* (des Kanada-Balsams) benutzt. Der von ihm untersuchte Balsam war flüssig, hellgelb, etwas trübe und besaß einen ausgesprochenen Limonen-Geruch. Das spez. Gewicht betrug bei 22° C 0,969, die Säurezahl war 44, die 10 %igen Lösungen in Äther und in Alkohol waren optisch inaktiv. Durch Destillation mit Wasserdampf wurden 40,3 % ätherisches Öl erhalten. Dasselbe war farblos, vom spez. Gewicht 0,852 bei 22° und zeigte die spez. Drehung  $[\alpha]_D = -14^\circ 24'$ . Als Hauptbestandteil wurde Pinen nachgewiesen neben geringeren Mengen von Limonen. Angefügt sind Tabellen der Untersuchungsergebnisse von Balsamen, die als Oregon-Balsam gehandelt werden, wie auch von echten Balsamen von *Abies balsamea*.

*Das Weichharz von Pinus longifolia*, die im Himalaya einheimisch ist, hat F. Rabak<sup>2</sup> untersucht. Das Harz bildet eine weiße, weiche, undurchsichtige Masse und zeigt teilweise kristallinische Struktur. Es hat einen angenehmen, zitronenartigen Geruch. Bei der Destillation lieferte es 18,5 % ätherisches Öl; dasselbe roch nach Pinen mit einem schwachen Zitronenaroma. Das spezifische Gewicht war = 0,866;  $\alpha_D = +2^\circ 48'$ . Durch fraktionierte Destillation konnten r-Pinen und l-Limonen erhalten werden. Der Harzrückstand war weißlich, brüchig; er ergab die Säurezahl 142, die Esterzahl 13. Aus der essigsauren Lösung schied sich eine Harzsäure vom Schmelzpunkt 138—140° kristallinisch ab.

O. Aschann<sup>4</sup> berichtete über eine Untersuchung der Terpene in dem Harzsaft der in Finnland einheimischen *Pinus*-Arten. (*Pinus silvestris* und *Pinus Abies*.) Aus dem Harzsaft der ersteren Art wurden etwa 9, aus dem der anderen etwa 4,5 % mit Wasser übergehender Anteile erhalten, die vollständig zwischen 155 und 180° übergingen und aus Terpenen bestanden. Das Terpentin aus *Pinus silvestris* ergab bei der Untersuchung d-Pinen, d-Sylvestren und entweder Dipenten oder ein Limonen. Der Harzsaft aus *Pinus Abies* enthält dagegen l-Pinen, kein Sylvestren, aber

1. Ztschr. f. angew. Chem. 1905, 1789.

2. Pharm. Review 1905, 46; d. Pharm. Centralh. 1905, 689.

3. Pharm. Rev. 1905, 229.

4. Chem.-Ztg. 1905, 1204.

dagegen ein höher siedendes, linksdrehendes Terpen, welches wahrscheinlich l-Limonen ist, da es mit Chlorwasserstoff Dipentenhydrochlorid liefert. Der Pinengehalt ist bei beiden Arten nur gering.

Der Terpentin von *Larix Europaea*, gesammelt von in Amerika wachsenden Bäumen, wurde von Rabak<sup>1</sup> untersucht. Derselbe war von hellgelber Farbe, besaß ein sp. Gew. von 1,0004 bei 22° C und eine sp. Drehung von  $[\alpha]_D = +46^\circ 29'$ . Die Säurezahl betrug 60. Durch Destillation mit Wasserdampf wurden 13,5 % ätherisches Öl erhalten. Das sp. Gew. des ätherischen Öles betrug 0,867 bei 22°, die sp. Drehung  $[\alpha]_D = +2^\circ 36'$ . In dem ätherischen Öl wurde Pinen ermittelt. Die gefundenen Werte weichen von den bei europäischem Terpentin von *Larix Europaea* erhaltenen ganz erheblich ab.

Über die Terpentingewinnung in Indien und die Eigenschaften des indischen Terpentins berichteten Schimmel u. Co.<sup>2</sup>. In Indien hat man in größerem Maßstabe mit der Terpentingewinnung begonnen und zwar handelt es sich um die Verarbeitung des Terpentins von *Pinus longifolia* Roxb. auf Öl und Kolophonium. Die gewonnenen Produkte scheinen besseren Absatz zu finden. Fr. Rabak<sup>3</sup> unterzog den indischen Terpentin einer chemischen Untersuchung. Der indische Terpentin ist weiß, undurchsichtig und von sehr kleberiger, körniger Beschaffenheit, welche letztere wahrscheinlich durch ausgeschiedene Harzsäurekristalle bedingt wird. Der terpentinartige Geruch ist eigenartig angenehm, etwas an Limonen erinnernd. Bei der Destillation mittels Wasserdampf erhielt Verf. 18,5 % ätherisches Öl, das neben charakteristischem Pinengeruch auch den von Limonen erkennen ließ. Der Terpentin hatte folgende Eigenschaften: sp. Gew. 0,990, optische Drehung  $-7^\circ 42'$ , Säurezahl 129, Esterzahl 11 und Verseifungszahl 140. Die Eigenschaften des daraus destillierten Öles waren: sp. Gew. 0,866, optische Drehung  $+2^\circ 48'$ . Bei der fraktionierten Destillation des Öles wurden folgende Resultate erhalten:

- |             |               |        |                 |                 |
|-------------|---------------|--------|-----------------|-----------------|
| 1. Fraktion | 165° bis 170° | = 56 % | mit der Drehung | $-2^\circ$      |
| 2. "        | 170° " 175°   | = 20 " | " " "           | $+2^\circ 48'$  |
| 3. "        | 175° " 180°   | = 9 "  | " " "           | $+6^\circ 50'$  |
| 4. "        | 180° u. höher | = 15 " | " " "           | $+18^\circ 12'$ |

Die Untersuchung des (vom Öl befreiten) Harzes ergab: optische Drehung der 10 %igen Lösung im 100 mm-Rohr  $-1^\circ 10'$ , Säurezahl 142, Esterzahl 13 und Verseifungszahl 155.

Über die Zusammensetzung des sog. Pechöles; von E. Qvist<sup>4</sup>. Das sogenannte Pechöl wird bekanntlich aus Tannen- bzw. Fichten-teer (Stockholmer Teer) durch Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile von dem nicht destillierbaren Pech fabrikmäßig gewonnen. Nach den bisherigen, mehr zur Orientierung dienenden Unter-

1. Pharm. Review 1905, 44; d. Pharm. Centralh. 1905, 689.

2. Schimmel & Co. 1906, Frühjahrsher. 78 und Herbsther. 67.

3. Pharm. Review 1905, 229.

4. Chem.-Ztg. 1905, 747.



suchungen Verfs sind in dem Pechöl außer einem mit den Wasserdämpfen zuerst übergehenden Anteil, welcher außer Terpenen auch niedrig siedende Bestandteile enthält, Fettsäuren von Essigsäure bis zur Kapronsäure vorhanden, außerdem einwertige Phenole (Phenol, Kresole?) und Monoäther zweiwertiger Phenole. Die Säuren und Phenole wurden dem Öle mit Natronlauge von verschiedener Stärke entzogen. Außerdem sind Neutralöle in bedeutender Menge zu finden. Die höchstsiedenden Produkte enthalten u. a. nicht unbeträchtliche Mengen Reten.

### Algae.

*Verfahren zur Herstellung klarer Agar-Agar-Lösungen*; von W. Riebensahm<sup>1</sup>. Man erhält klare Lösungen von Agar-Agar, die beim Erkalten eine feste Gallerte bilden, wenn man Agar-Agar unter Druck mit einer verdünnten Lösung einer organischen Säure (z. B. Zitronensäure) erhitzt, die Lösung absetzen läßt und filtriert. Der Säurezusatz darf nicht mehr als 1,5 % des Gewichts des verwendeten Agar-Agar betragen. Amerik. Patent Nr. 784349.

*Carrageen* wird nach Guéguen<sup>2</sup> außer an den Küsten Irlands und Amerikas (namentlich in Massachusetts) auch in Frankreich gesammelt und zwar hier besonders an den Küsten von Treguier (Departement Côtes-du-Nord). Die Einsammlung geschieht zur Zeit der Ebbe in den Monaten Mai bis August. Nach oberflächlichem Auslesen der fremden Algen und der Muscheln wird er mit süßem Wasser gewaschen und an der Sonne getrocknet. Später wird er noch mit schwefliger Säure gebleicht und nochmals gewaschen und getrocknet. Nach Verfs Angaben wird das sämtliche in Frankreich gesammelte Carrageen zunächst nach Hamburg befördert und gelangt erst von dort aus an die Zwischenhändler und — auch nach Frankreich zurück.

*Fucol* wurde von G. Fendler<sup>3</sup> untersucht. Die gefundenen Konstanten und Reaktionen stimmen, abgesehen von der Sonderreaktion des Fucols, mit denen des Sesamöles überein. Der Jodgehalt beträgt schätzungsweise 0,00005—0,0001 %. Ein selbst hergestelltes Ätherextrakt aus dem Röstgut der Algen hinterließ nach dem Verjagen des Äthers 3,24 % eines dickflüssigen Öles, welches die Säurezahl 32,9, Esterzahl 171,2, Verseifungszahl 204,1 und einen Jodgehalt von 0,0031 % besaß, während der Jodgehalt der mit Äther ausgezogenen, gerösteten Algen 0,01 % betrug. Die nicht gerösteten Algen lieferten nach dem Trocknen und Mahlen 2,15 % Ätherextrakt mit 0,01 % Jod. Ein Vergleich der Emulgierbarkeit des Fucol zu Lebertran und Sesamöl ergab, daß Lebertran das Vierfache, Fucol das Zweifache und Sesamöl das Einundeinhalbfache ihres Eigenwichtes an Wasser aufnehmen. Fucol unterscheidet sich

1. Journ. of Soc. of. Chem. Industry 1905, 888.

2. Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1905, 76.

3. Apoth.-Ztg. 1905, 153.

nach den Befunden der Untersuchung in seinem chemischen und physikalischen Verhalten kaum von Sesamöl.

**Fucol.** Aufrecht<sup>1</sup> stellte fest, daß die Emulgierbarkeit des Fucols der des Lebertrans nicht nachsteht. Mit 0,5 %iger Kaliumkarbonatlösung geschüttelt, gibt Fucol eine Emulsion, die selbst nach tagelangem Stehen nicht aufrahmt.

Über *Cyanophyceen* veröffentlichte Zacharias<sup>2</sup> eine neue Arbeit. Diese erstreckt sich auf Untersuchung der Zentralkörner, der Chromatinkörner, des peripheren Plasmas, der Cyanophycinkörper und des Glykogens. Verf. gelangte entgegen den Ansichten Kohls zu dem Resultat, daß in dieser niedrig organisierten Algenfamilie, die so viele Analogien mit den Bakterien bietet, weder Chromatinkörper vorhanden sind, noch eine echte Kernteilung (Karyokinese) stattfindet. Das Glykogen fand Verf. bald im Zentralkörper, bald im peripheren Plasma. Über die Bedingungen, welchen der Gehalt an Glykogen, Cyanophycin und Zentralsubstanz unterworfen ist, gelang es nicht, Licht zu verbreiten.

### Amygdalaceae.

Über das Gummi des Aprikosenbaumes. Das Aprikosengummi besteht aus nuß- bis pflaumengroßen Stücken von bernsteingelber Farbe, oft heller und sogar durchscheinend, auf dem Bruch glänzend und muschelartig. Sein Feuchtigkeitsgehalt beträgt nach Leme-land<sup>3</sup> 16,2—16,5 %, Aschegehalt 2,85 %; die übrig bleibenden 81 % sind organische Substanz und bestehen der Hauptsache nach aus Zucker. Seine Löslichkeit in Wasser beträgt 76,6 %, sein Rotationsvermögen:  $\alpha_D = -1,93$ . Der Nachweis oxydierender Fermente geschah nicht mit Sicherheit. Die Menge der beiden Gruppen von Kohlehydraten, Galaktan und Araban, welche den größten Teil des Gummis ausmachen, wurden als Schleimsäure und Furfurol bestimmt und aus der Gesamtmenge reduzierender Substanz, welche bei der Hydrolyse gebildet wurde, berechnet. Aus diesen Produkten hat Verf. endlich die l-Arabinose darstellen und charakterisieren können. Er findet in 100 T. Gummi 66,176 reduzierendes Gummi, darunter 38,866 Arabinose, 19,80 Galaktose. Ein drittes Kohlehydrat, welches darin vorkommt, ist noch nicht bekannt.

Horace Finnemore<sup>4</sup> berichtete über eine falsche virginische *Prunus-Rinde*. Dieselbe zeigte einen faserigen Bruch, hatte weniger Lenticellen, keinen aromatischen Geruch und Geschmack, und wies nicht die charakteristische Gruppierung der Sklerenchymzellen der echten Rinde von *Prunus serotina* auf. Die Rinde war derjenigen von *Prunus Avium* verwandt, aber nicht mit derselben identisch. — Holmes wies auf eine gewisse Verwirrung in der Bezeichnung

1. Pharm. Ztg. 1906, 227.

2. Centralbl. f. Bakteriologie II. Abt., 1905, 137.

3. Journ. de Pharm. et Chim. 1905, 443; d. Pharm. Ztg. 1905, 498.

4. Chem. and Drugg. 1904, 430.

der die virginische Kirschrinde liefernden Stammpflanzen hin. Es sei ihm bisher nicht möglich gewesen, ein authentisches Muster der Rinde von *Prunus virginiana* zu erhalten. Die englische Pharmakopöe will die Rinde von *Prunus serotina* verwendet wissen. Außer den genannten Rinden wird noch die von *Prunus pennsylvanica* angeführt.

### Anacardiaceae.

Über den Japanlack (*Ki-urushi*); von A. Tschirch und A. B. Stevens<sup>1</sup>. Verff. beschreiben zunächst die Gewinnung des Japanlackes vom Lackbaum *Rhus vernicifera*, sowie die Verarbeitung und die geschichtlichen Angaben über seine Anwendung. Die Untersuchung ergab, daß 72,4 % in Alkohol, 4,05 % in Wasser löslich waren, 2,35 % als Rückstand verblieben und 21,2 % Wasser vorhanden waren. Yoshidas Urushinsäure oder Lacksäure, d. h. der alkohollösliche Teil des Lackes, das Laccol Bertrands ist ein Gemisch. Es läßt sich trennen in einen petrolätherlöslichen Anteil (78 %) und einen petrolätherunlöslichen (22 %). Der erstere läßt sich wieder in drei Körper trennen. Einer derselben ist ein nicht flüchtiges Gift, konnte aber nicht rein erhalten werden, sondern nur als ölartige Flüssigkeit, von der die geringsten Mengen noch Pustelbildung auf der Haut hervorrufen. Gummi und Enzym lassen sich dagegen nicht quantitativ trennen. Der Lack enthält außerdem noch Essigsäure. Es gelang Verff. nicht, aus dem alkohollöslichen Anteil Körper kristallinisch zu erhalten, sie zeigten alle das Bestreben, sich zu verändern und in Lösungsmitteln, in denen sie vorher löslich waren, unlöslich zu werden. Den von Yoshida dargestellten oxydierten Körper, welchen er Oxyurushinsäure benannte, nennen Verff. *Oxyurushin*. Derselbe enthält Stickstoff; Verff. fanden für dasselbe die Formel  $C_{102}H_{138}N_2O_{19}$ , legen derselben jedoch keinen großen Wert bei. Das Vorhandensein von Gummi konnten Verff. durch die Bildung von Schleimsäure bei der Oxydation des in Alkohol unlöslichen Teiles des Lackes mit Salpetersäure nachweisen. Bei der Hydrolyse des Lackgummis und Behandeln des entstandenen Zuckers mit Phenylhydrazin wurde r-Sorbinazon (Sorbosozon) erhalten, nach der Methode von Tollens erhitzt, lieferte das Lackgummi Furfurol. Schließlich brachten Verff. eine ausführliche Zusammenstellung der Resultate und der Literatur der neueren Oxydaseforschungen.

Über den Quebrachogerbstoff machte M. Nierenstein<sup>2</sup> folgende Angaben: *Quebracho colorado* (*Lexopterygium Lorenzii* Sr.) enthält etwa 20 % des wertvollen Pyrokatechingerbstoffes, Ellagsäure und Gallussäure. 1 g des Gerbstoffes wurde mit 10 g Ätzkali und wenig Wasser 35 Minuten lang auf 210–220° C. erhitzt, wobei als Spaltungsprodukte Protokatechusäure, Phloroglucin, Resorcin

1. Arch. de Pharm. 1905, 504.

2. Chem.-Ztg. 1905, Rep. 171.

und Chinon, aus primär gebildetem Hydrochinon entstanden, erhalten wurden. Durch Einwirkung von Bromwasser wurde ein Monobrom-Quebrachopyrokatechingerbstoff:  $C_{16}H_{13}BrO_8$  mit  $2CH_3$ -Gruppen dargestellt, der bei Einwirkung von alkoholischer Kalilauge Isovanillinsäure und Monobrom-Quebrachylsäure:  $C_6H_7BrO_4$  gab. Letztere lieferte bei der Kalischmelze anscheinend Monobrom-resorcin.

*Die mineralischen Bestandteile des Sumachpulvers.* Als Grenzwerte der mineralischen Bestandteile von durch mäßiges Lüften getrocknetem Sumachpulver empfiehlt J. R. Trotmann<sup>1</sup> folgende anzunehmen: Asche 6,5 %, Kieselsäure 0,75 %, Eisen 0,15 %. Der Aschengehalt der Stengel beträgt nur 7 %, daher wird der Aschengehalt durch die Anwesenheit größerer Mengen von Stengeln nur wenig beeinflußt. Der Gehalt des Sumach an gebundenem Eisen scheint nur ungefähr 0,1 % zu betragen, während Verunreinigungen an metallischem Eisen sich leicht durch einen kräftigen Magneten isolieren und so bestimmen lassen.

*Zur Prüfung des Sumach auf Verfälschungen* erhitzt M. Ch. Lamb<sup>2</sup> 1–2 g des Pulvers mit einem Gemische von gleichen Teilen konz. Salpetersäure und Wasser bis zur Entwicklung nitroser Dämpfe, läßt 15–30 Minuten stehen und erhitzt von neuem, bis die Mischung klar ist. Dadurch wird das innere Blattgewebe aufgelöst, während die Oberhaut noch kenntlich bleibt und nach der Färbung mit Bismarckbraun, Safranin oder Methylgrün leicht unter dem Mikroskope von den Oberhautbestandteilen anderer Blätter, besonders von *Pistacia lentiscus* und *Tamarix Africana*, unterschieden werden kann. Auch im Leder läßt sich der Sumach bis zu einem gewissen Grade nachweisen, durch Auflösen in heißer Natronlauge und Behandlung mit halbverdünnter Salpetersäure.

### Apocynaceae.

*Die Rinde von Alstonia scholaris* wurde von Holmes<sup>3</sup> als Verfälschung der Rinde von *Evonymus atropurpureus* angetroffen. Da die beiden Rinden sich sehr ähnlich sehen, gab er eine Beschreibung dieser Drogen. *Evonymus*-Rinde wird nicht über 2 mm dick, die Röhren haben meist einen geringeren Durchmesser als 15 mm. Außen ist sie schmutzig-weiß, mit grauen Flecken, wo die Epidermis nicht abgescheuert ist. Die innere Seite ist gelblich und fein längsstreifig. Die frische Bruchfläche zeigt an der inneren Seite eine eigentümliche wollige Beschaffenheit. Die äußere dünne Schicht ist kreidigweiß, von rötlich-braunen Linien durchsetzt. Die Rinde von *Alstonia scholaris* ist meist doppelt so dick als *Evonymus*-Rinde. Äußerlich variiert sie oft sehr. Manche Stücke ähneln der *Evonymus*-Rinde sehr, aber wo die Epidermis abgeschabt ist, schaut eine rauhe, rehfarbene Innenrinde durch.

1. Ztschr. f. angew. Chem. 1905, 960. 2. Chem.-Ztg. 1905, Rep. 233.  
3. Pharm. Journ. 1906, 97; d. Pharm. Centralh. 1905, 711.

Die Innenseite ist rau, mit kleinen flachen Erhebungen oder Längsfurchen. Auf dem frischen Querbruch sieht man keine wolligen Fasern, dagegen eine mäßig dicke Mittelrinde, in der zahlreiche Höhlungen vorhanden sind, aus denen beim Durchbrechen kleine rötliche Steinzellnester herausgefallen sind. Man kann diese Steinzellen auf einem glatten Querschnitt erkennen. Sie fühlen sich beim Kauen sandig an. Das Vorkommen von Steinzellen bei der *Alstonia*-Rinde und von wolligen Fasern bei der *Evonymus*-Rinde läßt beide leicht unterscheiden.

*Botanisch-pharmakologisch-klinische Studien der Iboga* veröffentlichte A. Landrin<sup>1</sup>. *Tabernanthe Iboga* ist 1889 zum erstenmal von Baillon beschrieben worden und seitdem wiederholt Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, da man in ihr ein Mittel starker therapeutischer Wirkung erkannt hat. Sie ist eine zu den Apocynen gehörige schlanke, bis 1,62 m hohe Staude, mit rundem, bräunlichem Stengel, dem zahlreiche vorspringende Lenticellen aufsitzen. Die Blätter sind elliptisch bis oval-lanzettlich, zugespitzt, bis 13,5 cm lang und 27—48 cm breit, die Blattstiele sehr dünn und kurz. Der Blütenstand ist eine Scheindolde und trägt etwa 12 Blüten. Die Blütenstiele sind ebenfalls sehr dünn und mit kleinen Brakteen besetzt, der Kelch ist 5spaltig, die Blumenkrone besteht aus einem 5zipfligen Tubus, dessen Farbe weiß bis rosa ist. Die Staubgefäße sind in der Mitte der Röhre eingeführt, der Fruchtknoten ist ellipsoidisch, mit dem Griffel gekrönt, die Samen sitzen an einer zentralen Säule. Die Wurzel ist ästig und reich verzweigt. Die Rinde ist ziemlich dick, sitzt dem gelben Holz meist fest auf oder blättert sich in unregelmäßigen Stücken ab. Holz und Rinde enthalten reichlich Stärkemehl, die Wurzel ist geruchlos, von eigentümlich bitterem Geschmack und hinterläßt auf der Zunge nach etwa 5—10 Minuten ähnlich dem Cocain eine unempfindliche Stelle. Der Querschnitt der Wurzel zeigt einen ziemlich dicken Kork, der nach innen durch eine Reihe Steinzellen begrenzt ist. Die Rinde ist dünn und von 4reihigen Markstrahlen durchsetzt, der Bast ist nach außen durch Gruppen von Steinzellen begrenzt; er enthält zahlreiche Milchsaftschläuche, auch das Holz enthält Interzellularen, welche mit einem Milchsaft angefüllt sind. Der wirksame Bestandteil der Wurzel ist das Ibogaïn, welches von W. Landrin entdeckt wurde (das von Haller dargestellte Ibogin dürfte damit identisch sein). Die Eingeborenen im Kongostaat kauen die Wurzel, wie bei uns die Kinder das Süßholz, und verspüren dabei eine der Kola, Koka oder Maté analoge Wirkung; es macht den Körper arbeits- und widerstandsfähig und verscheucht den Schlaf. Im Dienst des Fetischismus spielt es eine bedeutende Rolle, indem die Nerven erregt und epileptische Anfälle hervorgerufen werden.

*Semen Strophanthi*. Caesar und Loretz<sup>2</sup> sind, ähnlich wie

1. Bull. des sc. pharm. 1905, 819; d. Pharm. Ztg. 1905, 897.

2. Caesar u. Loretz, Halle, Geschäftsbericht 1905, Sept.

bei *Digitalis*, dazu übergegangen, Samen *Strophanthi* Kombé deoleat. titrat. pulv. mittelfein mit physiologisch genau eingestelltem, immer gleichmäßigem Wirkungswert in den Handel zu bringen, woraus man eine Normal-Strophanthustinktur mit dem Wirkungswert V = 100 erhält, wenn man nach der Vorschrift des D. A.-B. eine Tinktur 1 + 10 bereitet und die fertige Tinktur mit Spiritus dilutus auf 10 einstellt.

Die Wertbestimmung der *Strophanthussamen* führen Caesar und Loretz<sup>1</sup> in folgender Weise aus: Etwa 20 Samenkörner werden etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde in kaltem Wasser eingeweicht, das Endosperm von den Hüllen befreit, auf eine Porzellan- oder Glasplatte gelegt und mit je einem Tropfen Schwefelsäure befeuchtet. Es muß Grünfärbung des Endosperms erfolgen. Bestimmung des Strophanthins: 7 g möglichst fein gequetschter *Strophanthussamen* werden mit 70 g absolutem Alkohol in einem Erlenmeyerkolben von ca. 200 ccm Inhalt nach Feststellung des Bruttogewichtes am Rückflußrohr 1 Stunde hindurch im Dampfbade im Kochen erhalten, nach dem Erkalten mit absolutem Alkohol auf das festgesetzte Bruttogewicht gebracht und filtriert. 50,5 g des Filtrats (= 5 g Samen) werden nun in einer Porzellanschale von ca. 9—10 cm Durchmesser im Dampfbade vom Alkohol befreit, der Rückstand mit Petroläther übergossen und dieser durch ein glattes Filter von 5 cm Durchmesser abfiltriert und Schale und Filter mit etwas Petroläther nachgewaschen. (Es ist hier nicht nötig, daß das Öl bis auf die letzten Spuren entfernt wird; durch den Petroläther soll nur die Hauptmenge desselben weggenommen werden.) Das auf dem Filter zurückgebliebene Unlösliche wird mit ca. 5—8 g kochendem Wasser in die Schale gespült, der Inhalt zum Kochen erhitzt und mit 5 Tropfen Bleiessig versetzt, gut durchgemischt und durch Filter von 5 cm Durchmesser in einen Erlenmeyerkolben von 100 ccm Inhalt abfiltriert und Schale und Filter mit geringen Mengen kochenden Wassers so oft ausgewaschen, bis das zuletzt ablaufende Filtrat nicht mehr bitter schmeckt. Zur Entbleiung wird jetzt das Filtrat zum Kochen erhitzt und mit soviel Schwefelwasserstoffwasser versetzt, als noch Braunfärbung durch ausfallendes Schwefelblei eintritt (wozu 5—10 g genügen). Nach Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffes durch Kochen wird abfiltriert und Kolben und Filter mit kochend heißem Wasser so lange ausgewaschen, bis das zuletzt ablaufende Filtrat nicht mehr bitter schmeckt. Das Filtrat ist eine Lösung von Rohstrophanthin, d. h. eine Flüssigkeit, in der sich neben Strophanthin noch andere Körper in Lösung befinden. Soll das Strophanthin in diesem unreinen Zustande bestimmt werden, so wird das Filtrat in zuvor genau tarierter Porzellanschale von 9—10 cm Durchmesser im Dampfbade zur Trockne verdampft und der Rückstand im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Das Gewicht gibt die Menge Rohstrophanthin in 5 g Samen an. Zur Bestimmung

1. Caesar u. Loretz, Halle, Geschäftsbericht 1905, Sept.

des reinen Strophanthins wird obiges Filtrat in einen Erlenmeyerkolben von 100 ccm Inhalt mit 5 Tropfen Salzsäure versetzt, zwei Stunden im gelinden Kochen erhalten und dabei das Wasser, wenn es bis auf etwa 10 g verdunstet ist, auf etwa 20 g mit destilliertem Wasser ergänzt. Dann wird nach dem Erkalten die Flüssigkeit zweimal mit je 10 ccm Chloroform ausgeschüttelt und die einzelnen Chloroformauszüge in einen zuvor genau tarierten Erlenmeyerkolben filtriert. Die wässrige Flüssigkeit wird nun nochmals in gleicher Weise wie oben  $\frac{1}{2}$  Stunde im Kochen erhalten und nach dem Erkalten nochmals dreimal mit je 10 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Schmeckt hiernach eine Probe der sauerwässrigen Flüssigkeit (nach Austreibung des in ihr gelösten Chloroforms durch Erhitzen) noch bitter, so ist sie nochmals  $\frac{1}{2}$  Stunde zu kochen und mit Chloroform wie oben auszuschütteln. Die vereinigten Chloroformfiltrate werden vom Chloroform durch Destillation (die aus dem kleinen Kolben bei mehrmals notwendig gewordenen Ausschüttelungen natürlich in Absätzen vorzunehmen ist) befreit, der Rückstand im Exsikkator zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Die so erhaltene Substanz besteht aus Strophanthidin, von welchem ein Teil 2,182 Teilen reinem Strophanthin entsprechen. Die erhaltene Menge muß also mit dieser Zahl multipliziert werden, um die 5 g Samen enthaltene Menge an Strophanthin zu erhalten. Diese Zahl mit 20 multipliziert ergibt dann den Prozentgehalt.

*Zur Bestimmung des Strophanthins in Strophanthussamen* wurde folgendes Verfahren empfohlen: Zur Entfernung des fetten Öles wird der grob gepulverte Samen mit Petroläther ausgezogen. Nach dem Trocknen extrahiert man drei Stunden lang mit 90%igem Weingeist. Nach dem Filtrieren verjagt man den Alkohol und zieht den Rückstand mit Wasser aus. Die wässrige Lösung wird mit einigen Tropfen Bleiessig versetzt, umgeschüttelt und filtriert, worauf das Glykosid auf verschiedene Weise gewonnen werden kann. 1. Aus dem Filtrat wird das Glykosid mit Tannin gefällt und das Tannat durch Erhitzen mit Bleioxyd zersetzt. Die Bleioxydmischung wird wiederholt mit Weingeist behandelt und abfiltriert. Aus der Lösung wird das Strophanthin mit Äther gefällt. 2. Aus dem Filtrat wird der Bleiüberschuß durch allmählichen Zusatz von Ammoniumsulfat entfernt und dann das Strophanthin durch einen großen Überschuß von Ammoniumsulfat ausgefällt. Die Niederschläge werden mit Weingeist behandelt und das Glykosid aus der alkoholischen Lösung mit Äther gefällt. Der Samen von *Strophanthus Kombé* enthält bis zu 3,23 % und der von *Strophanthus hispidus* bis zu 3,8 %<sup>1</sup>.

#### Aquifoliaceae.

##### *Über Mate*; Monographie von Thévenard<sup>2</sup>.

- 
1. Farmaz. Notisbl. 1904, 19; d. Pharm. Centralh. 1905, 70.
  2. Bull. d. scienc. pharmacol. 1904, 20.

Über *Yerba-Kultur in Paraguay* berichtete R. v. Fischer-Treuenfeld<sup>1</sup>. Die kleinen harten Samen der *Ilex Paraguayensis* keimen erst dann, nachdem sie den Magen der dortigen Fasane (Jucu) passiert haben, und hierin ist die Ursache zu suchen, wenn es früher nicht möglich war, keimfähige Yerba-Samen zu erhalten und Kulturen anzulegen. Wegen der Möglichkeit der besseren Auswahl der kultivierten Ilexarten, der besseren Dörrvorrichtungen und genaueren Beobachtung der Fermentation sollen die Yerba-Kulturen eine bessere Handelsware erzielen lassen, als der Yerba-Raubbau im Urwald.

#### Araceae.

David Hooper<sup>2</sup> fand in den Nilgiri Hills große Mengen von *Acorus Calamus* und glaubte, denselben wieder zu Ehrenbringen zu können, indem er das aus den Rhizomen und den Blättern gewonnene Öl, sowie eine aus dem Rhizom mit 56%igem Weingeist bereitete Tinktur im Hospital zu Bombay gegen Malaria, Dyspepsie, Ruhr und chronische Bronchitis versuchsweise anwenden ließ. Die Versuche hatten einen durchaus negativen Erfolg.

*Colocasia*. Guigues<sup>3</sup> berichtete über die *Colocasia antiquorum* Schott., *Arum Colocasia* L., welche auf den Feldern Syriens angebaut wird. Die Pflanze ähnelt im allgemeinen unserem Aron, enthält in ihren Rhizomen, die ausschließlich zum Gebrauch als Nahrungsmittel verwendet werden, Stärkemehl, Schleim und einen brennenden bitteren Stoff, der vorher durch Digerieren mit Wasser entzogen werden muß, wahrscheinlich ein Saponin. Die Rhizome sind eiförmig, 300–1000 g schwer, innen weiß, außen braun und tragen kleine Adventivknospen, vermittle derer sich die Pflanze ausschließlich vermehrt. Zum Blühen und Fruchtttragen gelangt die Pflanze so selten, daß trotz ihrer allgemeinen Anwendung und weiten Verbreitung ihre botanische Bestimmung auf Schwierigkeiten stieß. Verf. führte dann an der Hand einer historischen Darstellung die große Zahl der verschiedenartigsten Namen an, unter denen die Pflanze im Wechsel der Zeiten und bei den verschiedenen Völkern bekannt war.

#### Artocarpaceae.

*Botanische und pharmakologische Studien über die Gattung Cecropia, speziell Cecropia obtusa Tricul*; von Perrot und Choay<sup>4</sup>. Die Gattung *Cecropia* sind ornamental schöne Bäume des tropischen Amerikas und der Antillen. Die Blätter haben weißlich-silber-

1. Tropenpflanzer 1905, 495; d. Pharm. Centralh. 1905, 980.

2. Pharm. Journ. 1904, 206.

3. Bull. de sc. pharmacol. 1905, 138, 272; d. Pharm. Ztg. 1905, 682.

4. Bull. des scienc. pharmacol. 1905, Nr. 10 u. 11.



glänzende Behaarung und tragen in dem dunklen Grün einen hellen Fleck; sie sind reich an Milchsaftschläuchen. Wurzeln, Früchte und Blätter werden als Nahrungsmittel oder zu medizinischem Gebrauch verwendet. *Cecropia Hololeuca* Miqu. erreicht eine Höhe von etwa 30 m. Die Blätter sind langgestielt, haben einen Durchmesser bis zu 60 cm, sind 6—10fach gelappt und flaumartig behaart. Die chemische Untersuchung der Rinde ergab 0,88 % *Cecropin*, 0,59 % *Ambain*, 0,64 % einer butterartigen, gelben aromatisch riechenden Masse, 0,35 % Gallussäure, außerdem Tannin, Harz, Glykose und Gummi. *C. Adenopus* ist wegen seiner Früchte bei den Einheimischen sehr geschätzt, die jungen Triebe wirken adstringierend. Die Früchte enthalten kein *Cecropin* und *Ambain*, die Rinde nur etwa 0,26 % *Cecropin*. *C. obtusifolia* findet sich in Brasilien, Peru, Guyana und auf Kuba; er hat einen gerade aufsteigenden Stamm, dessen Zweige in einem Strauß von Blättern enden, die in ihrem Jugendzustand von einem scheidenartigen Blattansatz umhüllt sind. Die Blätter sind 7—9lappig, oberseits grün, unterseits silberweiß behaart. Die zweihäusigen Blüten sitzen auf einem fleischigen, zylinderförmigen Rezeptakulum, das eine Scheide umgibt, welche ihrerseits wieder zugleich mit den jungen Blättern von der oben erwähnten großen Scheide umhüllt wird. Die Früchte sind verlängert eiförmige Achänen, welche von dem fleischig gewordenen Kelch umhüllt sind und die Größe des Pfeffers erreichen. Die Wurzel ist sehr hart, mit dünner Rinde begleitet und reich an Gerbstoff und Milchsäure. Das Holz führt zahlreiche Gefäße, welche vereinzelt oder in kleinen Gruppen zusammenstehen. Die Epidermis der jungen Zweige trägt kurze, kegelförmige Haare, welche denselben ein rauhes Äußere verleihen; neben ihnen kommen auch zarte, lange Haare vor. Unter der Epidermis folgt das Collenchym und daran anschließend das Rindenparenchym mit Schleimhöhlen und großen Milchsaftschläuchen. Der Bast ist durch einige Sklerenchymfasern geschützt und führt ebenfalls Milchsaftschläuche von oft bedeutender Größe. Das Holz besitzt große Gefäße und ist nach dem Innern durch eine Schicht Sklerenchymzellen abgeschlossen. Im Marke treffen wir zahlreiche Gerbstoffzellen an. Die Verhältnisse im Bau des Blattstieles sind ganz ähnliche, nur daß sich die Beziehung zwischen Schleimhöhle und Milchsaftschläuchen verschiebt: die Schleimhöhlen werden ansehnlicher, während die Milchsaftschläuche zurücktreten und endlich im Mesophyll des Blattes nicht mehr nachweisbar sind. Der Querschnitt des Blattes zeigt keinerlei Unregelmäßigkeiten. Charakteristisch sind die kegelförmigen, kurzen Haare auf der Oberseite der Epidermis und die langen, zarten Haare auf der Unterseite des Blattes. Im Mesophyll des Blattes finden sich zahlreiche Oxalatdrüsen. Die chemische Untersuchung erstreckte sich ausschließlich auf grüne Blätter und zum andern auf solche, die durch Eintrocknen mehr rötlich geworden waren. Die wässerigen, alkoholischen und ätherischen Auszüge enthalten kein freies Alkaloid; dasselbe ist an einen Gerbstoff, das Cecropiatannin, gebunden und

wird erhalten durch Extraktion der Blätter mit saurem Wasser (20,ige Oxalsäure.) Bei den Oxydationsvorgängen des Tannoids wird kein Alkaloid in Freiheit gesetzt, demzufolge auch die roten Blätter kein freies Alkaloid enthalten. Mit Salzsäure liefert es ein kristallisierbares, sehr hygroskopisches Salz; es gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine rosarote Färbung und scheint mit dem von Peckolt aus der Rinde von *Cecropia hololeuca* und *Cecropia adenopus* erhaltenen Alkaloid übereinzustimmen. Das *Cecropia*-tannoid wird erhalten durch Ausziehen der gepulverten, grünen Blätter mit Aceton und Fällen des konzentrierten Auszuges mit dem Zweifachen des Volumens Äther. In diesem ist das Tannoid unlöslich, in Wasser und in Alkohol jedoch vollkommen löslich. Die wässrige Lösung oxydiert sich leicht an der Luft und gibt mit Eisenchlorid eine grüne Fällung. Neben diesen Hauptbestandteilen enthalten die *Cecropia*blätter Harz, Gummi, ätherisches Öl, Farbstoff.

*Über den therapeutischen Wert von Cecropia obtusa*; von Gilbert und Carnot<sup>1</sup>. Zur Verwendung gelangte in erster Linie das Pulver der Blätter. Die Wirkung der *Cecropia* ist einmal eine herztärfkende, ohne den Druck der Arterien besonders zu verändern; zum anderen hat sie eine starke Harnabsonderung zur Folge, welche jedoch bis zu einem gewissen Punkt unabhängig ist von der herztärfkenden Wirkung. In einer Reihe von Fällen haben die Autoren einen Erfolg erzielt, welcher berechtigt, die *Cecropia* an die Seite oder noch über *Digitalis* zu setzen, in anderen Fällen aber versagte ihre Wirkung vollständig. Dieser Nachteil wird auch häufig bei *Digitalis* empfunden. Die Wirkung der Droge scheint also auch hier abhängig zu sein von ihrem Alter, der Art der Kultur und Ernte, sowie der Zubereitung. Verf. wiesen darauf hin, daß wir in *Cecropia* eine den Arzneischatz wesentlich erweiternde wichtige Droge besitzen, sobald wir imstande sind, aus ihr den therapeutisch wirksamen Stoff in chemischer Reinheit darzustellen zu können.

*Die wirksamen Bestandteile der Cecropia peltata* hat Albou<sup>2</sup> isoliert. Verf. erschöpfte die zerkleinerten Pflanzenteile mit kochendem Wasser, dampfte diese Flüssigkeit zur Sirupkonsistenz ein und fällte nach weiterer Reinigung mit Methylalkohol; so erhielt er das *Cecropidin*. Aus den eingedampften Mutterlaugen schied er durch absoluten Alkohol das *Cecropin* aus. *Cecropin* kristallisiert aus 90%igem Alkohol in langen Nadeln, die in Wasser und Alkohol löslich, unlöslich dagegen in Äther, Chloroform, Benzol und absolutem Alkohol sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 59°, in wässriger Lösung ist es linksdrehend  $\alpha_D = -5^\circ 77$ . *Cecropin* reagiert sauer und gibt mit Ammoniak eine unbeständige Verbindung. Es reduziert Fehlingsche Lösung und gibt mit Silbernitrat einen in Ammoniak löslichen Niederschlag. Erhitzt man *Cecropin*

1. Bull. des sc. pharm. 1905, 200; d. Pharm. Ztg. 1905, 498.

2. Rép. de Pharm. 1905, 17 u. 193; d. Pharm. Centralh. 1905, 740.

mit Pottasche, so bräunt es sich unter Entbindung eines Gases, das nach Aminen riecht und die üblichen Alkaloidreaktionen gibt. Verf. rechnet das Alkaloid einstweilen unter die Aminosäuren unter dem Namen *Acidum amino-cecropicum*. Cecropidin kristallisiert in weißen Blättchen; gegen  $100^{\circ}$  erhitzt bräunt es sich, schmilzt dann und verbrennt, ohne einen Rückstand zu hinterlassen; es löst sich in Wasser und verdünntem Alkohol, gegen Lakmus und das polarisierte Licht ist es neutral. Cecropidin reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung, Jodjodkalium ist ohne Einwirkung auf die neue Substanz, die aber durch Phosphorwolframsäure niedergeschlagen wird. Die Asche der Cecropiablätter beträgt etwa 10 % und besteht fast ausschließlich aus Kalk und Magnesia. Die Wurzel enthält außer den Alkaloiden ein Ölharz, ein in Äther lösliches ätherisches Öl, und eine gefärbte kristallisierbare Säure, *Acidum cecropicum*. Aus weiteren Mitteilungen des Verf.s geht folgendes hervor: Zunächst wurde die Isomerie dieser beiden Körper Cecropin und Cecropidin festgestellt, dann wurden beide als Chloraldehydammoniake erkannt. Verf. hat auf synthetischem Wege den einfachsten dieser Körper dargestellt von der Formel  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH} \cdot \text{NH}_2$ , und er fand, daß er vollständig mit seinen neuen Alkaloiden übereinstimmte, besonders auch, wie er noch ausdrücklich hervorhob, in Bezug auf das Drehungsvermögen, obwohl Chloräthanal ammonium kein asymmetrisches Kohlenstoffatom aufweist. Die Anwesenheit von Chlor beruht nicht auf einer Verunreinigung, sondern es bildet einen wesentlichen Bestandteil des Moleküls; durch die Wegnahme des Chlors wird die Substanz abgebaut unter Bildung eines Oxymerkaptans. Zur Darstellung des Cecropins und des Cecropidins aus der kleinblättrigen *Cecropia peltata* von Venezuela hat Verf. neuerdings ein anderes Verfahren eingeschlagen. Die Blätter werden mit dem fünffachen Gewicht einer Natriumbisulfitlösung kochend heiß ausgezogen; dieser Auszug wird dann im Vakuum eingedickt, von Eiweiß befreit und über Soda destilliert. So erhält man eine trübe Flüssigkeit von starkem Reduktionsvermögen, das stark nach d-Valeraldehyd riecht.

### Bignoniaceae.

L. F. Kebler und A. Seidel<sup>1</sup> fanden in *Tecoma mollis*, einer in Mexiko als Heilmittel benutzten und auch in Peru und Chile bekannten Pflanze, welche auch als *T. sorbifolia* H. B. K., *T. stans y-velutina* D. C., *Stenolobium molle* oder *Bignonia tecomoides* D. C., bezeichnet wird, einen in verdünntem Weingeist löslichen Bitterstoff, aber keinen alkaloidartigen Körper.

1. Chem. and Drugg. 1905, 469.

## Burseraceae.

*Über die Mineralbestandteile von Myrrha*; von F. H. Alcock<sup>1</sup>. Verf. machte darauf aufmerksam, daß die Asche der Myrrhe besonders reich an Magnesiumsalzen ist. Er fand in der Asche von lufttrockener Myrrhe — bei einem Aschengehalt von 6,315 % — 73,47 % Calciumkarbonat und 15,4 % Magnesiumkarbonat neben Alkalisalzen und Spuren anderer Verbindungen. Er hält daher die Bestimmung des Magnesiumgehaltes der Myrrhe für ein sehr geeignetes Mittel zu ihrer Prüfung auf Verfälschungen mit anderen Gummiharzen, namentlich wenn die Myrrhe in Pulverform vorliegt. In Myrrhenpulver wurden zwischen 3,8 und 17 % schwankende Aschenmengen gefunden.

*Über die Heerabol-Myrrha*; von A. Tschirch und W. Bergmann<sup>2</sup>. Die Stammpflanze der Myrrha von wird verschiedenen Pharmakopöen verschieden angegeben. Verff. sind der Ansicht, daß es verfrüht sei, irgend eine bestimmte Art anzugeben. Sicher ist es nur, daß eine Commiphora-Art Nordafrikas die Droge liefert. Das Untersuchungsmaterial der Verff. bildete rötlichbraune Stücke von wachsartigem Bruche. Es lösten Alkohol 36 %, Äther 29 %, Chloroform 31 %, Petroläther 9 %, Methylalkohol 38 %, Wasser 60 %, Äthyl-Methyl-Alkohol 36 %, Toluol 30 %. Die Myrrha wurde mit Äther erschöpft, die ätherische Lösung mit 1%iger Kalilauge ausgeschüttelt und die alkalische Lösung mit Salzsäure versetzt. Diese Fällung in alkoholischer Lösung durch Bleiacetat in zwei Körper zerlegen, für welche Verff. die Namen  $\alpha$ -Heerabo-Myrrhol  $C_{17}H_{24}O_5$  und  $\beta$ -Heerabo-Myrrhol  $C_{18}H_{28}O_4$  wählten. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen und dann mit Wasser das ätherische Öl abdestilliert, welches die gleiche Zusammensetzung und die gleiche Reaktion besaß wie das  $\alpha$ -Heerabo-Myrrhol. Der bei der Destillation mit Wasserdampf verbliebene Rückstand wurde mit Wasser gewaschen, in Alkohol gelöst und mit Salzsäure gefällt, wobei das Heeraboresen mit dem Schmelzpunkt 104° erhalten wurde. Der in Äther unlösliche Anteil der Myrrha wurde mit Alkohol erschöpft und hierbei  $\alpha$ -Heerabo-Myrrholol und  $\beta$ -Heerabo-Myrrholol erhalten. Das ätherische Öl verharzt sehr leicht. Nach Entfernung des Harzes und des ätherischen Öles blieb das Gummi mit Pflanzenresten zurück, es gelang jedoch nicht, das Gummi vom Enzym zu trennen. Den Bitterstoff der Myrrha konnten Verff. auch nicht isolieren. Zwei Commiphoraharze, welche Busse von seiner Reise durch Deutsch-Ostafrika mitgebracht hatte, enthielten 55 bzw. 26 % alkoholische, 30,5 bzw. 64,5 % wasserlösliche Bestandteile und 14,5 bzw. 9,5 % Verunreinigungen.

*Elemi aus Westindien*. Ein angeblich für Räucherzwecke, zur Herstellung von Fackeln dienendes Elemi stammt von *Bursera*

1. Pharm. Journ. 1905, II, 128.

2. Arch. d. Pharm. 1905, 641.

*gummifera*. In den Agric. News<sup>1</sup> wurde darauf aufmerksam gemacht, daß unter dem Namen »Gommier« noch ein anderes Harz in den Handel kommt, welches von *Dacryodes hexandra* abstammt; dasselbe ist undurchsichtig, weiß und klebrig. Die erstgenannte Pflanze ist ein Baum der Niederungen, während die letztere in den hochgelegenen Wäldern angetroffen wird. Eine vom Imperial Institut<sup>2</sup> untersuchte Probe von Dominica bestand zum Teil aus harten flachen Stücken, zum Teil weichen harzigen Klumpen; die ersten waren im Inneren völlig von kleinen weißen Nadeln durchsetzt, die weichen Stücke hatten nur an der Oberfläche ein krystallinisches Aussehen. Die chemische Untersuchung ergab folgende Zahlen:

	Hartes Harz	Weiches Harz
Säurezahl . . .	14,1	37,3
Esterzahl . . .	10,6	4,3
Verseifungszahl .	24,7	—
Aschengehalt . .	0,08 %	0,36 %
Schmelzpunkt .	158—164° C.	unterhalb 100° C.

Die harte Sorte war vollständig löslich in Alkohol, löste sich aber nur teilweise in Terpentinöl, bei der weichen Sorte waren die Lösungsverhältnisse gerade umgekehrt.

### Caesalpiniaceae.

Zur Identifizierung des reinen Kopaivabalsams, der nach dem Import noch vielfach mit Kolophonium verfälscht werden soll, haben Schimmel & Co.<sup>3</sup> folgende Konstanten nebeneinander gestellt:

Handelssorte	Spez. Gew.	$\alpha_D$	$n_{D_{20}}$	S.-Z. (direkt)	V.-Z. (kalt)	Löslichkeit in		
						Chloroform	Alkohol	Amylalkohol
Para-Balsam	0,9692	−41° 20,	1,51425	60,75	64,72	klar	klar	klar
Bahia-Balsam	0,9603	+ 0° 18,	1,50693	57,90	67,40	klar	trübe	trübe
Angostura-Balsam	0,9882	+26° 15,	1,51603	86,54	96,41	klar	klar	klar

In Petroläther waren alle drei Balsame anfangs klar löslich, bei weiterem Zusatz trat Opaleszenz und Ausscheidung von Flocken ein. Bei Bestimmung der Verseifungszahlen auf warmem Wege nach Vorschrift des D. A.-B. IV erhielten Verff. stets etwas niedrigere Werte, nämlich:

1. Agric. News 1904, 155.
2. Bull. Imper. Institut. 1904, 97.
3. Schimmel & Co. Frühjahrsber. 1905.

	Para-Kopaivabalsam	Bahia-Kopaivabalsam	Angostura-Kopaivabalsam
S. Z.	57,68	56,00	85,88
E. Z.	5,88	7,54	3,53

*Beiträge zur Untersuchung von Kopaiva- und Perubalsam* lieferte Beitter<sup>1</sup>, indem er auf die Anwendbarkeit des Chloralhydrates für diesen Zweck hinwies. In einem Kopaivabalsam, der die Prüfungen des Deutschen Arzneibuches (sp. Gew., Farbe, Verhalten gegen Lösungsmittel, Säure- und Esterzahl) völlig aushielt, konnte ein Zusatz von Gurjun-Balsam dadurch nachgewiesen werden, daß beim Schütteln des Balsams mit einer 80%igen Chloralhydratlösung das ätherische Öl sich an der Oberfläche abschied, das dann die bekannte Blaufärbung bei der Salpeterschwefelsäureprobe zeigte. Eine Verfälschung des Balsams mit Ricinusöl kann dadurch nachgewiesen werden, daß der Balsam bei Zusatz von 8% Ricinusöl sich in 60%iger Chloralhydratlösung nicht mehr klar löst, sondern damit eine trübe Mischung gibt. Ebenso konnte Verf. in einem den Anforderungen des Deutschen Arzneibuches entsprechenden Perubalsam auf folgende Weise eine Verfälschung mit Gurjunbalsam nachweisen: Vermischt man einen Tropfen Perubalsam mit 2 ccm einer Mischung aus 10 Teilen 80%iger Chloralhydratlösung und 1 Teil Salzsäure vom sp. Gew. 1,12, so ergibt sich in der Kälte eine olivengrüne Färbung, die beim Erhitzen in tief dunkelgrün übergeht, wenn der Balsam mit 5% oder mehr Kopaiva- oder Gurjunbalsam verfälscht ist. Beim reinen Perubalsam tritt in der Kälte eine hellere Grünfärbung ein, die aber beim Erhitzen in ein dunkles Laubbraun übergeht, aber absolut keine Grünfärbung mehr zeigt. Eine Beimischung von Ricinusöl läßt sich durch Trübung des Gemisches mit 60%iger Chloralhydratlösung, eine Verfälschung mit Styrax durch eine entstehende rotbraune Farbe beim Erhitzen mit 80%iger Chloralhydratlösung nachweisen.

Die Farbreaktionen auf Gurjunbalsam, die bei der Prüfung des Kopaivabalsams benutzt werden und auf der Anwendung von Eisessig und Salpetersäure beruhen, sollen nach S. Saito<sup>2</sup> ebenfalls durch das ätherische Extrakt des echten Kopaivabalsams hervorgerufen werden, so daß sie hiernach wertlos wären.

Der afrikanische Kopaiva-Balsam soll nach den Untersuchungen von Kline und Fenwick<sup>3</sup> sich zu denselben therapeutischen Zwecken eignen wie der echte amerikanische Kopaiva-Balsam. Die Verf. bemängeln die Forderung der Britischen Pharmacopoe, nach der das ätherische Öl des Kopaiva-Balsams eine Drehung des polarisierten Lichtes von 28—38° nach links bewirken soll, während ein unzweifelhaft echtes Muster nur 17° 16' drehte. Auch

1. Südd. Apoth.-Ztg. 1905, 109; d. Pharm. Centralh. 1905, 874.

2. Journ. of the pharm. Soc. of Japan 1905, 277.

3. American Journ. of Pharm. 1905, 185; d. Pharm. Centralh. 1905, 899.

die Forderung der U. S. Pharmakopöe, daß der Balsam nicht fluoreszieren darf, soll zu scharf sein, da jeder Kopaiva-Balsam schwach fluoresziert. Das spez. Gew. des afrikanischen Balsams wird zu 0,9916 bis 0,9996 angegeben. Durch Destillation mit Wasserdampf wurden 43,5 bis 45,5 % ätherisches Öl erhalten. Dasselbe hatte eine gelbe Farbe und besaß nach nochmaliger Rektifikation ein spez. Gew. von 0,928 und eine optische Rechtsdrehung von  $5^{\circ} 45'$ . Verff. befürworten, daß der afrikanische Kopaiva-Balsam, der jetzt in großen Mengen zum Verfälschen des Para-Balsams und des Pfefferminzöles dient, zum medizinischen Gebrauch zuzulassen sei, wenn er in gut gereinigter Qualität und unter richtiger Bezeichnung angeboten wird.

*Über die Bestandteile der Früchte von Kopaifera Mopane;* von C. Mai und C. Rath<sup>1</sup>. Die Früchte waren etwa 5 cm lang, 2,5 bis 3 cm breit und 2 bis 3 mm dick; ihr Gewicht betrug etwa 0,8 bis 1 g. Die Farbe war hellbräunlichgrau. Die lederartige, mit einer fein verästelten Nervatur versehene Hülse enthält je einen flach bohnenförmigen Samen, dessen gelblichgraue Oberfläche mit tiefen Falten und Runzeln durchsetzt und mit braunen tüpfelartigen Harzbehältern übersät ist. Die Samen sind etwa 3 cm lang, 2 cm breit, 2 mm dick und 0,4 bis 0,5 g schwer. Durch Chloroform ließ sich ein dickflüssiger grünlichbrauner Balsam gewinnen, der die Säurezahl 57,4 und die Verseifungszahl 212 zeigte. Nach längerem Stehen schieden sich aus dem Balsam farblose Nadelchen aus, welche bei  $96^{\circ}$  schmolzen, aber nicht identifiziert werden konnten. Eine durch Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Natriumkarbonatlösung enthaltene Fettsäure konnte ebenfalls nicht identifiziert werden, wahrscheinlich lag ein Gemisch von Fettsäuren vor.

*Beitrag zur Kenntnis der Tamarinden;* von Franz Adam<sup>2</sup>. Die Untersuchung kernfreier Tamarinden ergab folgende Zahlen: Acidität, als Weinsäure ausgedrückt 15,40 %, Weinstein 7,74 %, Weinsäure im Weinstein 6,17 %, freie Weinsäure 10,18 %, flüchtige Säure (als Essigsäure) 0,014 %, Milchsäure 0,465 %, Rest der Acidität als Äpfelsäure 1,54 %, in Wasser Unlösliches 12,36 %, Wasser 30,50 %, Asche 2,89 %, Rohprotein 3,22 %, Invertzucker 24,73 %, Unbestimmtes ca. 9 %. Die Lösung der Tamarinden polarisiert wegen des Invertzuckergehaltes natürlich links, nach der Vergärung mit Hefe bleibt eine schwache Rechtsdrehung, die nicht mehr verschwindet.

### Cannabineae.

*Cannabis indica* aus verschiedenen Ursprungsländern untersuchte Holmes<sup>3</sup> und fand, daß die Droge aus Indien am wirksamsten ist, diejenigen aus Frankreich und Uganda weniger wirksam

1. Arch. d. Pharm. 1905, 426.

2. Ztschr. d. allg. österr. A.-V. 1905, 797.

3. Pharm. Journ. 1905, 550.

sind. Erstere enthält 9,7 bis 11,9% alkoholisches Extrakt, diejenige aus Frankreich 8,3% und diejenige aus Uganda 11,0%. Beim Eingießen der alkoholischen Tinkturen in Wasser gab die aus indischer Droge bereitete eine viel stärkere Trübung, was auf einen höheren Harzgehalt schließen läßt.

Die Bitterstoffe des Hopfens haben C. J. Lintner und J. Schnell<sup>1</sup> erneut einer Untersuchung unterworfen und zwar haben sie besonders die Zusammensetzung der  $\alpha$ -Säure studiert. Eine Reindarstellung gelang nicht in der gewünschten Weise und so mußte die Untersuchung auf Spaltungsprodukte gerichtet werden. Als Ausgangsmaterial diente die Bleiverbindung. Die  $\alpha$ -Säure wird bei 70 bis 75° C. in konzentrierter alkoholischer Lösung mit Bleiacetat gefällt, der erhaltene kristallinische Niederschlag wiederholt aus Essigsäure umkristallisiert und die Säure aus dieser Verbindung durch Zersetzen mit Ätherschwefelsäure unter geringem Wassereinsatz gewonnen. Die Bleiverbindung hat die Zusammensetzung:  $(C_{20}H_{21}O_5Pb)_2O$ . Bei der Einwirkung alkoholischer Natronlauge wurde neben Harzen und Valeriansäure ein schön kristallinisches Spaltungsprodukt erhalten, das durchschnittlich 30% der angewandten Säure betrug. Die Substanz stellte farblose tafelförmige, verfilzte lange Kristalle dar, die bei 92,5° C. schmolzen. Die alkoholische Lösung besaß stark bitteren Geschmack. Die Zusammensetzung wurde zu  $C_{15}H_{24}O_4$  ermittelt. Es ist darin eine Carboxylgruppe, eine Carbonyl- bzw. Ketogruppe, eine Hydroxylgruppe und eine doppelte Kohlenstoffbindung enthalten. Die Substanz bildet eine schwache einbasische Säure. Eine Esterifizierung gelang nicht; das Hydrazon schmilzt bei 158° C. Die  $\alpha$ -Bittersäure scheint sich demnach aus dem genannten Spaltungsprodukte und einem Valeriansäureester zusammenzusetzen:  $C_{20}H_{21}O_5 = (C_{15}H_{24}O_4 + C_5H_7O_2) - H_2O$ . Die Verf. schlugen vor, statt der Bezeichnungen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Hopfenbittersäure die Namen »Lupulinsäure« für die  $\beta$ -Säure, »Humulon« für die  $\alpha$ -Säure und für das Spaltungsprodukt derselben »Humulinsäure« einzuführen.

### Caprifoliaceae.

Ein blausäurelieferndes Glykosid in *Sambucus nigra* L. Gelegentlich einer eingehenden Studie über das allgemeine Vorkommen der Glykoside in den Pflanzen beschrieben Bourquelot und Danjou<sup>2</sup> im speziellen ein Glykosid, welches sie in den Blättern von *Sambucus nigra* angetroffen haben. Die frischen Blätter wurden eine halbe Stunde am Rückflußkühler mit Alkohol extrahiert, abgepreßt und nach dem Abdestillieren des Alkohols in dem Rückstand der Zucker bestimmt; hierauf wurde Emulsin hinzugefügt und die Flüssigkeit 4 Tage bei etwa 20—22° stehen gelassen; es ergab sich, daß nach dieser Behandlung von neuem Zucker nach-

1. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 808.  
1905, 154 und 210; d. Pharm. Ztg. 1905, 896.

2. Journ. de Pharm. et Chim.



gewiesen werden konnte. Gleichzeitig beobachteten die Verf. eine Entwicklung von Cyanwasserstoff, der sich bei der Einwirkung des Emulsins auf das Glykosid durch den Geruch wahrnehmbar machte. Bei vorsichtiger Destillation konnte durch die Berlinerblau- und durch die Schönbeinsche Reaktion Cyanwasserstoff nachgewiesen werden. Diese große Ähnlichkeit mit dem Amygdalin in den Kirsch-  
 lorbeerblättern führte die Verfasser weiter, das Destillat auch auf Benzaldehyd zu prüfen. In der Tat gelang es durch Farbenreaktionen einen aromatischen Aldehyd zu erkennen und denselben durch Überführung in Benzylalkohol und Benzoesäure als Benzaldehyd zu identifizieren. Beim Behandeln der Sambucusblätter mit Emulsin entsteht aus dem darin befindlichen Glykosid: Glykose, Cyanwasserstoff, Benzaldehyd. Da auch das Amygdalin unter denselben Bedingungen diese Stoffe liefert, so sind die Verf. geneigt, anzunehmen, daß das Glykosid in *Sambucus nigra* L. Amygdalin ist oder demselben doch außerordentlich ähnelt. Außer den frischen Blättern gelangten noch andere Pflanzenteile von *Sambucus nigra* zur Untersuchung, deren Resultate in der beifolgenden Tabelle aufgeführt sind:

	Ursprünglich reduzierbarer Zucker	Rohr- Zucker	Ablenkung nach der Be- handlung mit Emulsin
Frische Blätter	0,285	0,755	30 Min.
Sekundäre Rinde	0,219	1,110	8 „
Frische Blüten	1,064	0,255	8 „
Grüne Früchte	0,600	0,724	12 „

Es ist nun augenscheinlich, daß, falls in den betreffenden Organen nur je ein Glykosid enthalten ist, dessen Menge den angeführten Zahlen proportional ist. In der Tat ist dies aber nicht der Fall, so daß angenommen werden muß, daß noch ein zweites Glykosid vorhanden ist. Nach späteren Veröffentlichungen Bourquelots und Danjous<sup>1</sup> über denselben Gegenstand findet sich das Glykosid in frischen Blättern nur bis zu 0,16 g pro Kilo (während die Kirschlorbeerblätter 1,0 und mehr pro Kilo enthalten), die übrigen Organe enthalten noch weniger. Entgegengesetzt ihren früheren Annahmen fanden sie, daß Emulsin gleichfalls in geringer Menge in den Blättern, Blüten und Früchten vorhanden ist, daß seine Gegenwart aber erst bemerkbar wird, wenn die Mazeration in Wasser eine genügend lange ist, was bei Kirschlorbeerblättern nicht notwendig ist. Zum anderen ist es ihnen gelungen, das Glykosid in kristallinischem Zustand zu isolieren, sie konnten es aber nicht mit dem Amygdalin identisch erklären, so sehr auch seine Zersetzungsprodukte mit denen des Amygdalins übereinstimmen. Das neue Glykosid benennen die Autoren: »*Sambunigrin*«; bei der Hydrolyse liefert es 8,05 % Blausäure, es kristallisiert in langen, weißen Nadeln, welche bei 151–152° schmelzen. — Die Untersuchung anderer *Sambucus*-arten auf Zucker und Glykosid ergab,

1. Bull. des sc. pharm. 1905, 64; ebenda.

daß *Sambucus pyramidalis* am reichsten an Sambunigrin ist, *Sambucus Ebulus* und *Sambucus racemosa* führen kein Sambunigrin, wohl aber (mit Ausnahme in der Wurzel) ein anderes, nicht blausäurelieferndes Glykosid.

Über ein Cyanwasserstoff bildendes Glykosid in den Blättern von *Sambucus nigra*. Nach den Untersuchungen von Bourquelot ist in den Blättern von *Sambucus nigra* ein Glykosid enthalten, welches — gleich dem Amygdalin — durch Emulsin in Glykose, einen Aldehyd der aromatischen Reihe und Cyanwasserstoff gespalten wird. Das Glykosid wurde bisher nicht beobachtet, weil in den Hollunderblättern kein Emulsin enthalten ist. Zerreibt man die Blätter nur mit Wasser, so macht sich daher kein Geruch nach Cyanwasserstoff bemerkbar, er tritt aber sehr bald auf, wenn man Emulsin zusetzt. Bourquelot konnte aus 1 kg frischer Hollunderblätter 126 mg Cyanwasserstoff isolieren. Guignard<sup>1</sup> hat nun festgestellt, daß der Cyanwasserstoff liefernde Körper sich hauptsächlich in den Blättern von *Sambucus nigra* bildet und dort sein Maximum erreicht, sich aber nicht in den Reserveorganen ablagert. In dieser Hinsicht unterscheidet sich *Sambucus nigra* sehr wesentlich von *Amygdalus* und von *Phaseolus lunatus*, deren Samen sehr reich an Glykosid sind; ähnliche Verhältnisse walten aber bei *Lotus arabicus* und bei *Sorghum vulgare* ob, deren Cyanwasserstoff abspaltende Glykoside, das Lotusin und Dhurrin, nur zeitweise in den grünen Geweben vorkommen, und zwar in der Vegetationsperiode, in welcher der Stoffwechsel sehr rege ist, während die Glykoside zur Zeit der Samenreife verschwunden sind.

Neue Beobachtungen über die Bildung und die quantitativen Schwankungen des Cyanwasserstoff liefernden Prinzips des schwarzen Hollunders; von L. Guignard<sup>2</sup>. Mit dem Alter der Blätter tritt keine wesentliche Abnahme des Glykosidgehaltes ein; das Glykosid wandert gegen das Ende der Wachstumsperiode nicht in den Stamm, sondern bleibt im Blatt, mit dem es zu Grunde geht. In der Zweigrinde des schwarzen Hollunders nimmt dagegen der Glykosidgehalt mit dem Alter ab und zwar deshalb, weil die Rinde sich mit dem Alter verdickt und die Internodien sich verlängern. Der Glykosidgehalt der Rinde und des Blattes scheint mit dem Chlorophyllgehalt in Beziehung zu stehen, denn ersterer ist zu Beginn des Winters in den Knospen nicht größer, als in der Rinde. Solange die Früchte noch grün sind, enthalten sie ebenfalls Glykosid, welches indessen mit der Reife derselben völlig verschwindet. Der Saft der reifen Früchte ist gänzlich frei von Glykosid und Emulsin. Die Blätter, Zweig- und Wurzelrinde, sowie die reifen Samen enthalten sämtlich Emulsin und zwar weit größere Mengen davon, als zur Zersetzung des in den verschiedenen Organen enthaltenen Glykosids notwendig sind. Ebenso findet sich Emulsin in den Blättern, der Zweig- und Wurzelrinde von *Sambucus racemosa* und

1. Bull. commerc. 1905, 837.

2. Compt. rendus 141, 1193—1201.

*Sambucus Ebulus*, die bekanntlich beide kein Cyanwasserstoff abspaltendes Glykosid enthalten.

### Caryophyllaceae.

Durch seine Untersuchungen über das Saponin der weißen Seifenwurzel gelangte L. Rosenthaler<sup>1</sup> zu folgenden Ergebnissen: Die Zusammensetzung des *Gypsophila*-Saponins entspricht nicht den geltenden Angaben. Wahrscheinlich ist es ein Gemenge zweier Homologen  $C_{18}H_{28}O_{10}$  und  $C_{18}H_{26}O_{10}$ . Die Kochledersche Spaltungsformel ist unrichtig. Bei der Spaltung entstehen zu ungefähr gleichen Teilen Sapogenin, eine Arabinose und noch ein anderer Zucker.

### Compositae.

Als Verfälschungen und Verwechslungen von *Arnica montana* kommen nach J. Mas y Guindal<sup>2</sup> in Betracht: *Inula montana*, *J. helenoides*, *J. Oculis Christi*, *J. britannica*, mehrere Arten von *Doronicum*, *Asteriscus*, *Calendula*, *Jasonia glutinosa*, Arten von *Senecio*, *Tragopogon*, *Hypochaeris*.

Über das Arnidiol; von T. Klobb<sup>3</sup>. Verf. hat früher aus den Blüten von *Arnica montana* eine neutrale Substanz isoliert, die er als »Arnisterin«<sup>4</sup> bezeichnete und als ein Phytosterin ansprach. Durch neuere Untersuchungen hat er festgestellt, daß sich der neue Körper von den bisher bekannten Phytosterinen durch die Gegenwart von zwei OH-Gruppen unterscheidet, daß es sich um einen zweiatomigen Alkohol handelt, der als »Arnidiol« zu bezeichnen wäre. Das Arnidiol kann durch Verseifen des Arnizins mit alkoholischer Natronlauge oder direkt aus den Blüten nach dem Erschöpfen derselben mit Petroläther durch Extraktion mit siedendem Alkohol, Kochen des nach dem Abdestillieren des Alkohols verbliebenen Extrakts mit Äther am Rückflußkühler und Behandeln des vom Äther befreiten Ätherextrakts mit alkoholischer Kalilauge oder besser mit Natriumäthylat gewonnen werden. Ein Kilogramm Arnikablüten liefert etwa 4,0 g Arnidiol, welches dann noch mittels Acetons oder Eisessig gereinigt wird. Es kristallisiert aus Alkohol in langen Prismen oder auch unter Aufnahme eines Moleküls des Lösungsmittels in Rhomboedern. Beim Erwärmen mit Trichlor-essigsäure färbt sich das Arnidiol rot. Der Verfasser hat das Acetyl- und das Benzoylderivat des Arnidiols dargestellt und analysiert. Ob ihm die Formel  $C_{28}H_{44}(OH)_2$  oder  $C_{29}H_{46}(OH)_2$  zukommt, läßt er noch unentschieden.

*Aya-Pana* des Handels stammt von *Eupatorium Aya-Pana* Vent. oder *E. triplinerve* Vahl. und besteht nicht nur aus den

1. Arch. der Pharmazie 1906, 496.

2. Journ. d. Pharm. Anvers

1904, 58.

3. Bull. des sciences pharmacolog. 1905, 154.

4. dies.

Bericht 1904, 58.

Blättern, welche der eigentliche wertvolle Teil der Pflanze sind, sondern fast zur Hälfte aus Stengelstücken. Letztere sind häufig der Gegenstand von Verfälschungen mit der falschen Aya-Pana, welche nach Paul Planès<sup>1</sup> nichts anderes sind als Stengel von *Eupatorium cannabinum*. Indes ist die Verfälschung leicht zu erkennen, da die Stengel von *E. cannabinum* behaart und gerieft, die von Aya-Pana aber glatt sind. Ferner sei von dem vollkommen verschiedenen mikroskopischen Bild ein Hauptmerkmal hervorgehoben: das Rindengewebe von *E. Aya-Pana* ist parenchymatischer, die Rinde von *E. cannabinum* aber collenchymatischer Struktur.

*Neuere Untersuchungen der Grindelia robusta* durch Power und Tutin<sup>2</sup> ergaben, daß der therapeutische Wert der Droge aller Wahrscheinlichkeit nach von deren Gehalt an amorphen Harzen abhängig ist. Daneben wurde reichlich linksdrehender Zucker aufgefunden, neben Proteinsubstanzen, Tannin, geringen Mengen ätherischen Öls u. s. w. Saponinartige Körper oder ein Alkaloid, wie sie von anderen Autoren in der *Grindelia robusta* vermutet wurden, haben die Verf. nicht nachweisen können.

Im *Insektenpulver* empfehlen Caesar und Loretz<sup>3</sup> den Gehalt an ätherischem Extrakt folgendermaßen zu bestimmen: 7 g lufttrockenes Pulver werden in einer Arzneiflasche von 150 ccm Inhalt mit 70 g Äther übergossen und bei 2 stündiger Mazeration öfters kräftig durchgeschüttelt. Alsdann wird der Ätherauszug durch ein bedecktes glattes Filter von etwa 9 cm Durchmesser rasch in ein trockenes Glas abfiltriert und davon 50,5 g (= 5 g lufttrockenes Pulver) in eine zuvor genau tarierte Porzellanschale von 9 bis 10 cm Durchmesser gegossen, die Schale auf kochend heißes Wasser gesetzt (nicht auf den Ring eines Dampfbades, weil dabei das ätherische Extrakt leicht über die Gefäßwandung kriecht) und der Äther zum Verdunsten gebracht, alsdann die außen abgetrocknete Schale in einen Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz gebracht, danach gewogen. Die Menge des gefundenen Extraktes zeigt den Gehalt in 5 g lufttrockenem Pulver an, dieser mit 20 multipliziert ergibt den Prozentgehalt. Das Extrakt soll goldgelbe Farbe und einen eigenartigen kräftigen wachsartigen, nicht kamillenartigen Geruch besitzen.

*Neuere Untersuchungen über die Insektenpulverblüten* führten S. Saito<sup>4</sup> zunächst zur Bestätigung der auch von früheren Autoren vertretenen Ansicht, daß abgesehen von der mechanischen Wirkung des feinen Pulvers, der Harzgehalt der Chrysanthemumblüten deren Wert vornehmlich bedingt.

*Zum Nachweis von Chromalaun oder Chromgelb in Insektenpulver* äschert man das Pulver nach W. und C. Gadd<sup>5</sup> ein, und löst die Asche in konzentrierter Salzsäure. Nach Zusatz von wenig

1. Journ. de Pharm. et de Chim. 1905, XXI, 554; d. Pharm. Centralh. 1905, 886.

2. Chem. and Drugg. 1905, 1338; d. Pharm. Ztg. 1905, 846.

3. Caesar u. Loretz, Halle, Geschäftsbericht September 1905.

4. Journ.

of Pharm. Soc. of Japan 1905, 283; d. Pharm. Ztg. 1905, 929.

5. Pharm.

Journ. 1905, 902.

Wasser kocht man und filtriert. War Chromgelb vorhanden, so zeigt das Filtrat eine grüne Färbung.

*Inula Conyza als Verfälschung von Digitalispulver* wurde von Mitlacher<sup>1</sup> beobachtet und daher einer genauen pharmakognostisch-histologischen Beschreibung unterzogen. Im ganzen sind die Blätter von *Inula Conyza* von *Digitalis*blättern leicht zu unterscheiden, da sie nicht wie diese doppelt gekerbt, sondern nur einfach gezähnt oder ganzrandig sind. Der Zahnerv besitzt bei *Inula* ein pinselartiges Ende, die Seitennerven gehen im Bogen von seiner Spitze ab, während bei *Digitalis* der sich gleichfalls pinselartig verteilende Hauptnerv des Blattzahnes an der Spitze mit zwei Randnerven verbunden ist, die in wellig verlaufenden Bögen mit den Seitennerven des Hauptzahnervens bald je ein Dreieck, bald je ein Viereck bilden. Für das Pulver sind besonders die Haare das wichtigste Unterscheidungsmerkmal. Sie sind mehrzellig bis über 300  $\mu$  lang und lassen sehr deutlich zwei aufeinanderfolgende hauptsächlich durch ihre Wandstruktur verschiedene Teile erkennen. Ihr Fußteil besteht aus einer oder zwei, selten mehr, übereinanderstehenden, von oben nach unten breiter werdenden Zellen, deren Seitenwände auf Zusatz von Kalilauge aufquellen und deutliche Schichtung annehmen. Der eigentliche Haarschaft besitzt derbe Seitenwände, die sehr stark lichtbrechend sind. Sie nehmen auf Zusatz von Kalilauge eine auffallende Gelbfärbung an. Die Querwände der Zellen sind dünn und oft grob netzförmig getüpfelt. An beiden Polen erscheinen die Zellen etwas verbreitert, die Endzelle jedoch ist lang zugespitzt, in der Regel viel länger als die übrigen Zellen. Chlorzinkjod färbt die Wände der Fußzellen sofort blau, die des Haarschaftes gelb. Phloroglucin-Salzsäure färbt die Wände der Haarschaftzellen rosenrot. Neben diesen Deckhaaren finden sich auf der Unterseite der Blätter auch sehr zahlreiche keulenförmige Drüsenhaare aus 4 bis 8 in 4 Etagen übereinanderstehenden Zellen, die aber im Pulver gegenüber den massenhaften Deckhaaren in unwesentlicher Menge erscheinen. Besonderes Gewicht ist auf die Auffindung des plötzlich verbreiteten farblosen Fußteiles der Deckhaare zu legen und auf die durch eine feine stark lichtbrechende Querwand markierte Abgrenzung desselben von dem Haarschaft. Die Haare sind leicht zu unterscheiden von den dünnwandigen, platten, feinwarzigen Haaren der *Digitalis*.

*Lactuca muralis* soll nach Wright<sup>2</sup> ein mydriatisch wirkendes Alkaloid enthalten. Er sammelte zu diesem Zwecke eigenhändig das Kraut mit den Wurzeln ein und unterwarf dies Material folgender Behandlung: Die Pflanzen wurden getrocknet, gepulvert und mit 70 %ig. Alkohol, der einen Zusatz von 5 % offizineller Essigsäure enthielt, im Perkulator erschöpft, das Extrakt durch Abdampfen vom Alkohol befreit, filtriert und das Filtrat nach dem Alkalischemachen durch Ammoniak mit Chloroform ausgeschüttelt,

1. Pharm. Post 1905, 41; d. Pharm. Centralh. 1905, 413.

2. Pharm. Journ. 1905, 548; d. Pharm. Centralh. 1905, 670.

letzteres abdestilliert, der Rückstand mit Wasser und 1% Schwefelsäure behandelt und von neuem mit Ammoniak und Chloroform aufgenommen und dieser Prozeß wiederholt, bis die Chloroformlösung farblos war. Wright will auf diese Weise gefunden haben: in den Wurzeln 0,15%, in den Stengeln 0,02%, in den Blättern 0,06%, in den Blütenköpfchen 0,046% Alkaloid. Das Alkaloid gab in saurer Lösung Niederschläge mit Mayerscher und Treshscher Lösung und bewirkte, ins Auge geträufelt, Pupillenerweiterung. Die Bestätigung dieser Angabe bleibt abzuwarten.

*Lactuca virosa*, eine fast vergessene Arzneipflanze brachte Kieffer<sup>1</sup> in Erinnerung. *Lactuca virosa* wird in der Moselgegend noch vielfach angebaut. Der Milchsaft wird gesammelt, wird bald zähflüssig und stellt nach dem Trocknen das Lactucarium dar. Während das Lactucarium aus unserem Arzneischatz fast ganz verschwunden ist, wird es in Amerika noch vielfach zu Patentarzneien gebraucht. Vor allem aber wird es nach Verf. zum Verfälschen des Opium in China benutzt, wofür auch der Umstand spricht, daß in den Jahren, in denen eine reichliche Opiumernte eintrat, das Lactucarium im Werte sank, während in nassen, opiumarmen Jahren der Wert des Lactucarium in die Höhe ging. Der Preis des Lactucarium schwankt zwischen 20 und 30 Mk für 1 kg. In der Neuzeit werden die *Lactuca*-Blätter hier und da noch als Zusatz zu Asthaspecies benutzt. Die Nachfrage nach Lactucarium geht jedoch von Jahr zu Jahr mehr zurück, sodaß die früher so begehrte Arzneipflanze allmählich der Vergessenheit anheim fallen wird.

Anweisungen zur Kultur der Kamille geben Wiesenthal<sup>2</sup> und Henri Blin<sup>3</sup>.

Über Randblüten mit Pappus in der Kamillendroge; von A. Tschirch<sup>4</sup>. Die Abbildungen von den Blüten der Kamille in den Atlanten, Lehr- und Handbüchern zeigen alle kelch- bzw. pappuslose Blüten. Erst in allerneuester Zeit ist Verf. ein Material in die Hände gekommen, bei dem fast alle Körbchen wenigstens an den Randblüten einen Pappus zeigten, trotzdem das Material sonst alle Eigenschaften typischer *Matricaria Chamomilla* zeigte. Die Scheibenblüten waren pappuslos. Der Pappus zeigte außerordentliche Variationen in seiner Ausbildung. Bald war nur ein kleiner Ringwulst an der Basis der Korolla zu sehen, bald zeigten sich einseitige, an der Spitze stark zerschlitzte Becher, bald waren mehrere bis zur Basis geteilte Blättchen zu sehen, bald endlich waren die Kelchblätter aus zahlreichen zerschlitzten Zipfeln gebildet. Die Abschnitte enden meist in eine feine Spitze, ihr Rand läßt oft Zähnelung erkennen. Sie sind einschichtig. Die gestreckten Zellen zeigen meist einfache oder gegabelte Querleisten. Wir haben es hier offenbar mit der jetzt meist zu *Matricaria Chamomilla* L. gezogenen *M. Courrantiana* L. zu tun. Der Geruch der Droge

1. Pharm. Ztg. 1905, 148.  
Mondé pharm. 1904, 147.  
1905, 69.

2. Pharm. Ztg. 1905. 249.  
3. d. le-  
4. Schweiz. Wchsch. f. Chem. u. Pharm.

wich nicht von dem der echten Kamille ab, Öldrüsen waren reichlich vorhanden. Ein Grund, diese Blüten auszuschließen, liegt daher nicht vor.

*Giftigkeit des Wiesenbocksbartes.* Nach einer Mitteilung von E. Schlegel<sup>1</sup> werden die jungen Schößlinge des Wiesenbocksbartes (*Tragopogon pratense*) ihres süßen Geschmacks wegen oft von Kindern gegessen. Wiederholt sind nach dem Genuße Vergiftungserscheinungen beobachtet worden, die Ähnlichkeit mit der jetzt hier und da epidemisch auftretenden Genickstarre (*Meningitis cerebrospinalis*) haben. Dieses ist der Grund, weshalb Verf. nach Hahnemanns Grundsätze »*Similia similibus curantur*« die Prüfung von *Tragopogon pratense* in homöopathischer Potenzierung bei Genickstarre in Anregung bringt.

### Convolvulaceae.

*Zur Wertbestimmung der Tubera Jalapae* verfahren Caesar u. Loretz<sup>2</sup> in folgender Weise: 7 g Jalapenpulver werden mit 70 g absolutem Alkohol nach Feststellung des Bruttogewichtes in einem Erlenmeyerkolben von ca. 200 ccm Inhalt am Rückflußrohr zwei Stunden im Dampfbade gelinde gekocht, nach dem Erkalten mit absolutem Alkohol auf das vorgemerkte Bruttogewicht gebracht und von dem Alkoholauszuge 51 g (= 5 g Pulver) in eine mit einem Glasstäbchen zusammen genau tarierte Porzellanschale von 9–10 cm Durchmesser abfiltriert, dann nach Zusatz von einigen Gramm Wasser der Alkohol im Dampfbade abgedunstet. Der Rückstand wird bis zu gut der Hälfte der Schale mit heißem Wasser übergossen, mit dem Glasstabe stark verrührt und zum Erkalten auf kaltes Wasser gestellt, das Harz alsdann mit dem Glasstabe möglichst gesammelt, das Wasser durch ein genäßtes Filter von 5 cm Durchmesser abfiltriert, darauf das Harz in gleicher Weise noch zweimal mit heißem Wasser behandelt. Falls auf dem Filter Harzpartikelchen bemerkbar sind, werden diese mit heißem Alkohol in das Schälchen zurückgespült. Der Inhalt desselben wird mit dem Glasstäbchen zunächst im Wasserbade, dann im Trockenschränkchen bei 100° C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und nach halbstündigem Stehen im Exsikkator gewogen. Das erhaltene Gewicht gibt die in 5 g lufttrockenem Pulver enthaltene Menge Harz; diese mit 20 multipliziert, gibt den Prozentgehalt.

E. M. Holmes<sup>3</sup> machte Mitteilungen über die *mexikanische Scammoniumwurzel*, welche von *Ipomoea orizabensis* Ledan., in Mexiko *Purgo macho* genannt, abstammt. In ihrem Aussehen unterscheidet sich diese Wurzel sehr wesentlich von der von *Convolvulus Scammonia*; sie kommt zumeist in transversal durchschnittenen Stücken auf den Markt und zeigt auf dem Querschnitt die Gefäßbündel in konzentrischer Anordnung, während diese bei

1. Allg. homöopath. Ztg. 1905, 129.  
Geschäftsber. 1905, Sept.

2. Caesar u. Loretz, Halle,  
3. Pharm. Journ. 1904, I, 326.

*Convolvulus Scammonia* zerstreut liegen. Der Gehalt an Harz ist in der mexikanischen Wurzel meist höher (zwischen 6,4 und 22,2% schwankend) als in der kleinasiatischen Droge, welche meist nicht über 8 bis 9% Harz enthält. Die mexikanische Wurzel wird daher neuerdings, namentlich in Deutschland, in größeren Mengen zur Gewinnung von Scammonium benutzt; es scheint mit dem Harze von *Convolvulus Scammonia* vollkommen identisch zu sein. Über denselben Gegenstand berichtete auch Harold Deane<sup>3</sup>, der die mexikanische Wurzel direkt als eine falsche *Scammoniumwurzel* bezeichnet.

Über das *Scammoniumharz des Handels* berichtete P. Guigues<sup>2</sup>. Zur Zeit sind Produkte zu beobachten, welche zwei verschiedene Harze enthalten: ein in Äther lösliches und ein unlösliches. Es gibt aber auch völlig ätherlösliche Harze, nur sei deren Herkunft mit Sicherheit noch nicht anzugeben. Die von Amerika aus in den Handel gelangenden Harze von *Ipomoea orizabensis* und *I. simulans* sind in Äther nur teilweise löslich, und für ihre Erkennung (als Scammoniumverfälschung) ist die Ätherprobe deshalb von einigem Wert. An eine Verfälschung des Scammoniumharzes mit Jalappenharz glaubt Verf. nicht, weil letzteres hierzu zu teuer sei.

Paul Recquier<sup>3</sup> hat die in der *Radix Scammoniae* vorkommenden Zuckerarten untersucht. Er fand die in nachstehender Tabelle angegebenen Arten in den dabei verzeichneten Mengen:

	Reduzierender Zucker, be- rechnet als Dextrose	Saccha- rose	Methyl- pentose	Pentose
In 1 kg der				
1) getrockneten Wurzel:	11,19	33,60	2,26	0,50 g
2) „ „	18,14	20,82	2,53	0,65 „
3) frischen Wurzel:	27,07	68,02	9,55	Spuren

## Cruciferae.

Über den Bau der Samenschale bei den Cruciferen nebst einer Tabelle zur mikroskopischen Differentialdiagnose reifer Cruciferensamen; von A. Tschirch und A. Oliva<sup>4</sup>.

Vergleichende anatomische und entwicklungs-geschichtliche Untersuchungen über die Cruciferensamen; von A. Oliva<sup>5</sup>.

*Cardamine amara* L. und *Nasturtium officinale* R. Br., die sogenannte schlesische und die echte Brunnenkresse, die nicht selten verwechselt oder auch absichtlich substituiert werden, enthalten nach K. Feist<sup>6</sup> verschiedene scharfschmeckende Bestandteile. *Cardamine amara* enthält etwa 0,036% sekundäres Butylsenföl, *Nasturtium offic.* dagegen Phenyläthylsenföl. Diese Verschiedenheit der Senföle, die sich aus beiden Pflanzen darstellen lassen, namentlich deren

1. Pharm. Journ. 1904, I, 827. 2. Journ. de Pharm. et Chim. 1905. XXII, 6; d. Pharm. Ztg. 1905, 929. 3. Journ. de Pharm. et Chim. 1905, 540. 4. Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1905, 614. 5. Ztschr. d. allg. Österr. Apoth.-Ver. 1904, 1001, 1038, 1073, 1109, 1141, 1167, 1195, 1225, 1253, 1281, 1309 u. 1343. 6. Apoth.-Ztg. 1905, 832.



optische Verschiedenheit (das Phenyläthylensenföl ist optisch inaktiv) gibt ein einfaches Mittel an die Hand, *Nasturtium officinale* R. Br. von *Cardamine amara* L. scharf zu unterscheiden, was bisher nicht leicht war.

Die *Radix Saniculi*, die in Österreich unter denselben Bezeichnungen als Volksheilmittel gebräuchlich ist, wie in Deutschland die *Herba Saniculae*, stammt nach A. v. Vogl<sup>1</sup> von *Dentaria enneophylla* und anderen *Dentaria*-Arten. Verf. beschrieb dieselbe ausführlich.

Zur Darstellung des Indikators aus Rotkraut, gab J. Petrow<sup>2</sup> folgende Vorschriften an: 1. 500 g zerkleinerter Rotkohl werden eine Stunde mit 1 l Wasser gekocht, so daß 750 ccm Auszug erhalten werden. Dazu werden 250 ccm 95 %ig. Alkohol zugefügt. 2. 500 g werden im Perkulator mit 1 l etwa 70 %ig. Alkohol erschöpft. Beide Flüssigkeiten halten sich monatelang unveränderlich, sind blaviolett und verbrauchen noch eine erhebliche Menge Alkali, bis sie nach grün umschlagen. Infolgedessen hat Verf. den Auszügen soviel Alkali zugesetzt, daß 50 ccm derselben durch einen Tropfen Normalalkali grün werden. Dieser Indikator, den Verfasser neutral nennt, hat eine bläuliche Farbe, bei starker Verdünnung ist er farblos oder kaum wahrnehmbar gefärbt. Nach angestellten Versuchen kam Verf. zu dem Ergebnis, daß dieser Indikator den anderen nicht vorzuziehen sei.

*Beiträge zur Kenntnis der Senfsamen*; von C. Hartwich und A. Vuillemin<sup>3</sup>.

### Cupressaceae.

*Callitris*-Arten, und zwar *C. columellaris*, *C. macleayana*, *C. verrucosa*, *C. robusta*, *C. Muelleri*, *C. propinqua*, *C. calcarata* und *C. cupressifolia*, wurden von Maiden<sup>4</sup> beschrieben und abgebildet. Sie geben einen Sandarak, der dem algerischen sehr ähnlich ist. Der angenehme Geruch dieser Bäume soll meilenweit wahrzunehmen sein.

Zur Unterscheidung verschiedener Sadebaum-Arten, bei denen die Bestimmung beim Fehlen der Früchte unter Umständen nicht leicht ist, gab W. G. Freeman<sup>5</sup> folgende Merkmale an:

Steinzellen im Mesophyll fehlend,

Blätter in gekreuzter (dekussierter) Stellung: *Juniperus Sabina*.

Steinzellen im Mesophyll vorhanden,

Blätter in gekreuzter Stellung: *Juniperus thurifera*.

Blätter spiralig angeordnet: *Juniperus phoenicea*.

Verf. fand die Spitzen aller drei Arten als *Summitates Sabinæ* im Handel.

*Fälschungen von Summitates Sabinæ durch Zweigspitzen von*

1. Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1904, 20.  
1905, 990.  
Journ. 1905, 149; d. Pharm. Centralh. 1905, 887.  
1905, II, 829.

2. Pharm. Ztg.

3. Apoth.-Ztg. 1905, 162, 175 n. 199.

4. Pharm.

5. Pharm. Journ.

*Juniperus Phoenicea* sind nach Mitteilungen von Umney und Bennet<sup>1</sup> offenbar nichts seltenes, denn es gelangen aus Südfrankreich Sadebaumöle in den Handel, die, obgleich absolut rein, von denen in Deutschland, Amerika und England in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften stark abweichen. Sie stammen von *Juniperus Phoenicea*, welcher dem *J. Sabina* sehr ähnlich ist und oft mit diesem verwechselt wird. Dieses Öl von *J. Phoenicea* enthält aber etwa nur den dritten Teil des im echten Sadebaumöl vorhandenen Sabinols. Eine solche Substitution erscheint demnach vom therapeutischen Standpunkte aus durchaus nicht gleichgültig. Eine gleichzeitig mit obigen Untersuchungen vorgenommene Vergleichung der Sadebaumblätter des Handels ergab nach G. Freemann, daß in England meist die Zweigspitzen von *Juniperus Sabina* und *J. S. var. tamariscifolia* als Arzneidroge gehandelt werden. In Frankreich kommt neben dem oben erwähnten *J. Phoenicea* auch *J. thurifera var. gallica* in der Handelsware vor.

### Diosmaceae.

*Falsche Bucco-Blätter* kommen nach Holmes<sup>2</sup> öfters im Londoner Handel vor. Einige von ihnen sind den echten Bucco-Blättern sehr ähnlich und können daher zu Verwechselungen Veranlassung geben; es sind dies die Blätter von *Barosma serratifolia* Willd. und *Empleurum serrulatum* Sol. Andere dagegen unterscheiden sich schon durch ihre Form ganz bedeutend von der echten Droge, so die Blätter von *Adenandra fragans* R. und Sch.; *Barosma Echloniana* B. und W.; *Barosma venusta*, *Diosma vulgaris* H. und S. In der Kap-Kolonie werden noch einige andere Arten medizinisch benutzt, die aber kaum in den europäischen Handel kommen und sich von den echten Bucco-Blättern schon äußerlich leicht unterscheiden lassen. Es sind dies die Blätter von *Agathosma imbricata* Willd. (Buchu der Hottentotten), *A. virgata* B. und W. (Bock-Buchu), *Coleonema album* B. und W., *C. pulchrum* Hook und *Macrostylis squarrosa* B. und W. Weiter wurden im letzten Jahre als Karoo-Bucha die Blätter von *Diosma succulenta* L. var. *Bergiana* H. und S. im Handel angeboten.

Zur Bestimmung des Pilokarpingehaltes in den Jaborandiblättern empfehlen Caesar u. Loretz<sup>3</sup> folgende Methode: 15 g mittelfeines Pulver werden mit 150 g Chloroform und 10 g Ammoniakflüssigkeit (10 %ig.) bei halbstündiger Mazeration oft und kräftig durchgeschüttelt, dann das Gemisch auf ein glattes Filter von 10 bis 12 cm Durchmesser gestürzt und der Trichter mit einer Glasplatte bedeckt. Sobald das Chloroform anfängt, langsam abzutropfen, wird etwas Wasser auf den Pulverbrei gegossen. Wenn reichlich 100 g Filtrat gesammelt sind, wird dasselbe in einem Schütteltrichter mit etwa

1. Pharm. Journ. 1905, 1851; d. Pharm. Ztg. 1905, 1096.

2. Pharm. Journ. 1904, 898; d. Pharm. Centralh. 1905, 654.

3. Caesar u. Loretz, Halle, Geschäftsbericht September 1905.

1 g Wasser kräftig durchschüttelt und das Gemisch einige Zeit der Ruhe überlassen. Sobald der Chloroformauszug blank erscheint, werden davon 100 g (entsprechend 10 g Pulver) in eine Arzneiflasche von 200 ccm Inhalt abgewogen und nacheinander mit 30—20—10 ccm 1 %ig. Salzsäure im Schütteltrichter ausgeschüttelt. Falls die vereinigten sauren Ausschüttelungen nicht frei von Chlorophyll erhalten werden, sind sie mit 15 bis 20 ccm Äther im Schütteltrichter auszuschütteln und nach dem Absetzen von diesem verlustlos abzufiltrieren. Das klare Filtrat wird nun mit der erforderlichen Menge Ammoniakflüssigkeit (10 %ig.) eben übersättigt und nacheinander mit 30—20—10 ccm Chloroform im Schütteltrichter ausgeschüttelt, die einzelnen Chloroformausschüttelungen in ein zuvor genau tariertes Erlenmeyer-Kölbchen filtriert, das Chloroform durch Destillation oder Abdampfen entfernt, der Rückstand im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und danach gewogen. Das erhaltene Gewicht mit 10 multipliziert, ergibt den Prozentgehalt. Zur titrimetrischen Bestimmung wird der Rückstand in etwa 5 ccm Alkohol gelöst, mit etwa 20 ccm Wasser und einigen Tropfen Hämatoxylinlösung versetzt, alsdann mit  $\frac{1}{10}$ -N.-Säure neutralisiert. 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Säure sättigt 0,0208 g Pilokarpin.

*Die Jaborandiblätter des englischen Handels* machte Holmes<sup>1</sup> zum Gegenstand einer Besprechung. Hiernach ist es schwer, zur Zeit Muster der officinellen Jaborandiblätter zu bekommen, da die Importeure die Einfuhr von Rio-Jaborandi (*Pilocarpus pennatifolius*) und Maranh-Jaborandi (*Pilocarpus microphyllus*) wegen des billigeren Preises und der leichteren Verkäuflichkeit bevorzugen. Die erstere Art wird vor allem zur Bereitung der galenischen Präparate, die letztere zur Darstellung der Jaborandi-Alkaloide in den deutschen Fabriken benutzt. Rio-Jaborandi soll oft von schlechter Qualität sein, wogegen Maranh-Jaborandi meist in guter Ware gehandelt wird. Der Gehalt an Pilokarpinnitrat wird von Holmes wie folgt angegeben: P. Jaborandi 0,5 bis 0,8 %, P. pennatifolius 0,18 bis 0,3 % und P. microphyllus 0,16 bis 0,19, einmal sogar 0,8 %. Nach Jowett enthält Handelspilokarpin oftmals Isopilokarpin und ganz geringe Mengen von Pilokarpidin. Nach Paul und Cownley liefern die Blätter von P. microphyllus oftmals bis 0,8 % eines kristallinischen Alkaloidnitrates, das jedoch 2 verschiedene Alkaloide enthält, von denen das Pilokarpinnitrat bei 146° C., Isopilokarpinnitrat bei 159° schmilzt. In den Blättern von P. Jaborandi und P. microphyllus soll nach Jowett der Gehalt an Isopilokarpin je ungefähr den zehnten Teil der Gesamt-Alkaloidmenge ausmachen, so daß sich die Drogen (chemisch) nur durch den Pilokarpidingehalt in P. Jaborandi unterscheiden. Nach Petit soll P. microphyllus 0,6 bis 0,8 % Alkaloidnitrat liefern, worin jedoch ebenfalls 10 % Pilokarpidin enthalten seien. Da nun P. microphyllus sehr genau zu unterscheiden sei, P. pennatifolius

1. Pharm. Journ. 1904, 891; d. Pharm. Centralh. 1905, 638.

andererseits oftmals minderwertig angetroffen wird, so schlägt Holmes vor, die bislang offizinelle Jaborandi durch die Blätter von *P. microphyllus* zu ersetzen, noch dazu, da in den nächsten Auflagen der nordamerikanischen und der französischen Pharmakopöe ebenfalls *P. microphyllus* nach seinen Informationen aufgenommen werden sollen.

*Die Jaborandiblätter des englischen Handels.* Die Angaben von Holmes (s. oben) über den Handel mit Jaborandiblättern wurden von Umney<sup>1</sup> bestritten. Nach ihm soll die Schwererhältlichkeit der *P. Jaborandi* nicht durch die Vorliebe der Importeure für die leichter verkäuflichen Rio- und Maranhão-Jaborandi, sondern durch die große Seltenheit des Vorkommens dieser Art überhaupt bedingt sein. Er hält aber *P. microphyllus* sogar für besser als *P. Jaborandi* und verlangt bei einem Fluidextrakt einen Gehalt von mindestens 0,375% Alkaloid. In Übereinstimmung mit Umney geben Burroughs, Wellcome & Co. den Schmelzpunkt des Pilokarpinnitrates zu 173 bis 178° C. je nach der Reinheit an.

*Der Alkaloidgehalt der Jaborandiblätter* beträgt nach Angaben von Umney<sup>2</sup> bei *Pilocarpus Jaborandi* niemals mehr als 0,5% Gesamtalkaloid, davon höchstens die Hälfte Pilokarpin, bei *P. microphyllus* dagegen oftmals 0,8% Gesamtalkaloid und 0,35 bis 0,5% Pilokarpin. Die Angaben von Holmes<sup>3</sup> über den Schmelzpunkt der Pilokarpin- und Isopilokarpinnitrate wird von Umney dahin richtig gestellt, daß die gemischten Nitrate, wie sie aus der Droge erhalten werden, bei etwa 168° schmelzen und reines Pilokarpinnitrat bei 178°. (Die Handelsware soll bei etwa 173° schmelzen.) Umney empfiehlt ebenfalls, daß *P. microphyllus* statt *P. Jaborandi* in die Pharmakopöen aufgenommen werde.

*Guadeloupe-Jaborandi;* von G. Weigel<sup>4</sup>. Guadeloupe-Jaborandiblätter, die auch auf dem Londoner Markte zum Angebot kamen und von Holmes<sup>5</sup> näher untersucht wurden, hat Verf. von Marseille erhalten. Sie fallen durch ihre Größe auf. Die größten Blätter erreichen eine Länge bis zu 20 cm bei einer Breite von oft mehr als 10 cm. Durchschnittlich sind die Blätter etwa 10 cm lang, während die Breite allgemein etwa die Hälfte der Länge ausmacht. In ihren sonstigen äußeren Merkmalen stimmen die Blätter mit denen anderer Jaborandispezies überein. Als besonderes Merkmal für Guadeloupe-Jaborandi ist die auf der Unterseite des Blattes stärker hervortretende Mittelrippe anzusehen. Die Veröffentlichungen über den Alkaloidgehalt gehen auseinander. Einerseits wird der Gesamtalkaloidgehalt zu 1%, andererseits jedoch nur mit 0,34% angegeben; Verf. fand in den Blättern aus Marseille 0,353% Alkaloid.

1. Pharm. Journ. 1905, 26; d. Pharm. Centralh. 1905, 638.

2. Pharm. Journ. 1904, 950; d. Pharm. Centralh. 1905, 670.

3. dies. Bericht 1904, 66.

4. Pharm. Centralh. 1905, 146.

5. dies. Bericht 1904, 65.

## Dipterocarpaceae.

*Über die Sekretbehälter des Holzes der Dipterocarpeen;* von P. Guérin<sup>1</sup>. Die Zeit des Erscheinens der Sekretbehälter im Stammholz der Dipterocarpeen und ihre Verteilung während der ersten Vegetationsperioden ist, je nach den Arten, häufig auch von einer Spezies zur anderen Schwankungen unterworfen, was die Forscher bisher nicht erwähnt haben. 30 verschiedene Arten, nämlich Dipterocarpus, Anisoptera, Dryobalanops, Doona, Hopea, Pentacme, Shorea, Isoptera, Balanocarpus, Cotylelobium, Vatica, Pachynocarpus, Monoporandra, sind in dieser Richtung untersucht worden; sämtliche Arten besitzen in verschiedenem Maße Sekretbehälter in ihrem sekundären Stammholze. Wenn auch bei gewissen Arten die Kanäle sich erst spät zeigen, so ist es doch ungenau, wenn man sagt, daß diese Behälter nur im alten Holz oder in den älteren Zweigen vorkommen. Der Durchmesser des Sekretbehälters verändert sich im Alter nur dadurch, daß die Randzellen mehr oder weniger vollständig verschwinden. Bisweilen aber finden sich in den älteren Stämmen auch größere Hohlräume, die nur dadurch entstanden sein können, daß nicht nur die Randzellen verschwunden sind, sondern auch das in der Nachbarschaft des ursprünglichen Kanals vorhanden gewesene Gewebe resorbiert worden ist. Die Analogie zwischen der Copaifera und Daniellia einerseits und den Dipterocarpeen andererseits erstreckt sich sogar auf die Art und Weise, wie diese Kanäle in das Innere des Holzkörpers vorrücken.

*Über die Gewinnung von Gurjunbalsam* brachten Schimmel & Co.<sup>2</sup> die nachstehenden Mitteilungen: Die Gewinnung des Balsams geschieht gewöhnlich in der Weise, daß man die Stämme im Frühjahr in einem Winkel von 45° tief anbohrt und um das Loch herum eine weite Höhlung macht, in die man die zur Aufnahme des Balsams bestimmten Gefäße setzt. Bei Beginn der Ausbeutung legt man in den Grund der Kerbe einige glühende Kohlen, um das Herabfließen des Öles zu veranlassen. Der Balsam fließt ungefähr 6 Monate lang; der während der trocknen Jahreszeit gewonnene ist der bessere. Einzelne Bäume können jährlich ausnahmsweise 200 l und mehr Balsam liefern; der Durchschnitt gibt 80 l. Je nach den Dipterocarpusarten, von denen der Balsam herrührt, wechselt dessen Farbe von hellgelb bis schwarzbraun; im durchscheinenden Licht ist der Balsam klar und mehr oder weniger rot, bei auffallendem Licht ist er graugrünlich und undurchsichtig. Der Geruch erinnert an Copaivabalsam, ist aber schwächer; der Geschmack ist bitter, nicht scharf. Der Balsam (d 0,982) besteht aus einem Harz und einem ätherischen Öle von gelblicher Farbe und schwachem Geruch. Aus dem Harz ist die in Äther, Schwefelkohlenstoff und Alkohol lösliche Gurjunsäure isoliert worden. Medizinisch wird der Balsam, besonders in Frankreich, analog dem

1. Compt. rendus 142, 102—4.

2. Schimmel u. Co., Frühjahrsbericht 1905, 40.

Copaivabalsam angewendet, technisch in großen Mengen zu Lacken und Firnissen sowie als Holzkonservierungsmittel.

**Gurjunbalsam.** Schimmel & Co.<sup>1</sup> haben einen direkt aus Ostindien eingeführten Gurjunbalsam auf seine Eigenschaften hin näher untersucht. Der Balsam war grünlichbraun und schwach fluoreszierend, bei durchfallendem Lichte hellbraun. Sein spez. Gewicht bei 15° C. betrug 0,9705, Säurezahl 7,65, Esterzahl 0,9, der Brechungswinkel bei 20° C. 1,51532. Bei der Destillation mit Wasserdampf lieferte er etwa 60 % eines gelben, balsamisch riechenden Öles, welches ein spez. Gewicht von 0,9236, eine optische Drehung von  $-79^{\circ} 6'$  und einen Brechungswinkel von 1,50326 zeigte. Das Öl war in 9 Raumteilen 95 %ig. Alkohol und mehr löslich und seine Esterzahl betrug 0,99.

**Das Harz von Hopea odorata** aus Burma wurde im Imperial Institut in London untersucht. Es zeigt die Eigenschaft von Dammarharz und ist auch in Indien unter dem Namen »rock dammar« bekannt. Das Hopea-Harz bildet unregelmäßige, gelbgefärbte Tränen mit glänzendem, unregelmäßigem Bruche, besitzt einen schwach aromatischen Geruch, schmilzt bei 115° C. und enthält 0,56 % Asche. Säurezahl = 31,5, Esterzahl 5,6. Es löst sich vollkommen in Terpentinöl, teilweise in Alkohol<sup>2</sup>.

**Untersuchungen einiger afrikanischer Kopale** von C. Coffignier<sup>3</sup>. Es handelte sich um 3 verschiedene Kopale, ein Kissel- (I.), ein Kamerun- (II.) und ein Accrakopal (III.). Das Kisselkopal besaß bei 27° das spez. Gew. 1,066, den Schmelzpunkt 110°, die Säurezahl 70,4, die Köttstorfer'sche Zahl 117,8 und löste sich in konz.  $H_2SO_4$  mit orangegelber Farbe, die später in Dunkelrot überging. Das Kamerunkopal zeigte bei 27° die Dichte 1,052, den Schmelzpunkt 150°, die Säurezahl 159,7, die Köttstorfer'sche Zahl 140,0 und löste sich in konz.  $H_2SO_4$  wie das vorhergehende Kopal mit anfänglich orangegelber, später rot werdender Farbe. Das Accrakopal endlich besaß bei 27° die Dichte 1,033, den Schmelzpunkt 120°, die Säurezahl 97,8, die Köttstorfer'sche Zahl 140,0 und löste sich in konz.  $H_2SO_4$  mit dunkelroter Farbe, die später in Dunkelbraunrot überging. Die Löslichkeit der 3 Kopale ist die folgende: Es lösen sich in % nicht in:

	I.	II.	III.
Alkohol	57,40	66,70	47,80
Holzgeist	65,50	78,00	62,80
Amylalkohol	8,50	19,20	4,10
Äther	42,60	55,80	44,00
Chloroform	56,60	66,60	66,00
Benzol	61,60	71,80	66,90
Aceton	49,50	60,50	45,80
Terpentinöl	79,60	78,60	79,70
Benzaldehyd	11,60	22,80	10,10
Anilin	5,70	8,40	2,50
Amylacetat	10,00	12,00	7,40
Tetrachlorkohlenstoff	69,90	78,70	80,30

1. Schimmel & Co., Herbstber. 1905, 88. 2. Bull. Imperial Institut 1904, 23. 3. Bull. de la Soc. chim. de Paris (3), 88, 169—76.

Der am schwersten lösliche Kamerunkopal ist der einzige von den 3 Kopalen, der einen brauchbaren Firnis liefert.

*Über einen neuen fossilen Kopal (Javakopal)* berichtete K. Dieterich<sup>1</sup>. Das Produkt steht in Java in großen Mengen zur Verfügung und ist in Braunkohle und Schwefelkies eingebettet. Der Java-Kopal stellt Stücke von milchig-trübem Aussehen dar, die von einer dünnen Verwitterungsschicht überzogen sind. Der Bruch ist glänzend muschelartig. Der Java-Kopal sintert zwischen 160 bis 170° zusammen und schmilzt bei 175–178°. Das spez. Gewicht beträgt 1,033–1,041. Der Aschegehalt beträgt 2,44%, die Säurezahl 4,55–5,07; die Verseifungszahl (auf heißem Wege) 14,54 bis 18,03. Die Jodzahl 50,36–54,66. Die Produkte der trocknen Destillation wurden vom Verf. untersucht, jedoch aus Mangel an Material vorläufig nicht zu Ende geführt. Der Java-Kopal ist bedeutend besser als der Manila-Kopal.

*Zusammensetzung der Kopalöle aus Manila- und Kaurikopal;* von L. Schmoelling<sup>2</sup>. Die beim Umschmelzen der Kopale für die Lackfabrikation entstehenden Dämpfe werden kondensiert, während man früher dieselben entweichen ließ. Das hierbei erhaltene Öl kann nur in beschränktem Maße Verwendung finden, entweder wird es unter den Kesseln verbrannt oder geringwertigen Lacken in einem gewissen Prozentsatz zugegeben. Wie die Zusammensetzung der beiden Kopale eine verschiedene ist, so ist es auch die der gewonnenen Öle. Das Kauriöl ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von hellgelber Farbe, angenehm aromatischem Geruche und einem spez. Gew. bei 15° C. = 0,8677. Es verändert sich beim Stehen an der Luft nicht. Das Manilaöl ist eine rosafarbene Flüssigkeit, die schon im Verlaufe weniger Stunden kirschrot wird, spez. Gewicht bei 15° = 0,9069. In ihren Löslichkeitsverhältnissen unterscheiden sie sich insofern, als Kauriöl in Alkohol und Äther nur im Überschuß, in Petroläther nur unvollkommen löslich ist, während Manilaöl in den ersten beiden Lösungsmitteln vollkommen löslich ist und in Petroläther einen Niederschlag gibt. In Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Amylalkohol und Terpentinöl sind beide vollkommen löslich. In den rohen, nicht mit Wasserdampf gereinigten Ölen wurden folgende Kennzahlen bestimmt:

	Kauriöl	Manilaöl
Säurezahl	8,0	28,3
Verseifungszahl	4,9	45,7
Esterzahl	1,9	17,4
Jodzahl nach Hübl-Wall	288,9	280,4

### Ericaceae.

*Folia Uvae Ursi* gaben bei der Extraktion mit verschiedenen Medien folgende Mengen an Trockenrückstand: mit heißem Wasser extrahiert 30,76–33,00%; mit kaltem Wasser extrahiert 29,68 bis

1. Vortrag, geh. auf der Naturforscher-Vers. zu Meran 1905; Pharm. Centralh. 1905, 773. 2. Chem.-Ztg. 1905, 955.

33,11%; mit einem Gemisch von 1 Teil 90%ig. Weingeist und 1 Teil Wasser extrahiert 39,83 bis 40,36%. Die heißen Auszüge von Folia Uvae Ursi filtrierten nicht so blank wie die kalten<sup>1</sup>.

### Erythroxylaceae.

Die Wertbestimmung der Kokablätter nimmt Greshoff<sup>2</sup> in folgender Weise vor: 300 g vorsichtig getrocknete und gepulverte Kokablätter werden mit 300 ccm 90%ig. Alkohol 2 Stunden lang im Wasserbade bei etwa 80° C. am Rückflußkühler erwärmt. Nach dem Abkühlen wird mit Alkohol auf das ursprüngliche Gewicht ergänzt und 150 ccm (= 15 g Kokablätter) abfiltriert, das Filtrat eingedampft, der Rückstand in 20 ccm warmem Wasser gelöst, durch ein angefeuchtetes Filter filtriert und mit warmem Wasser bis auf etwa 60 ccm nachgewaschen. (Aus diesem Filtrat kristallisieren nach einiger Zeit oftmals bis zu 6% Koka-Quercitrin aus). Das Filtrat wird durch zweimaliges Ausschütteln mit je 30 ccm Äther gereinigt und darauf nach dem Alkalischemachen mit Ammoniakflüssigkeit durch dreimaliges Ausschütteln mit je 30 ccm Äther das Alkaloid aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Äthers aus einem tarierten Kölbchen wird auf dem Wasserbade getrocknet und dabei ein kräftiger mit Chlorcalcium getrockneter Luftstrom durchgesaugt, um die nach Tabak riechenden ölartigen Tropfen des flüchtigen Koka-Alkaloids zu beseitigen. Das fette Alkaloid bleibt als strohgelber Firnis zurück und wird gewogen. Nötigenfalls ist es mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Ammoniakflüssigkeit und Äther zu reinigen. Auf diese Weise wurden in Buitenzorg gefunden: 1. in getrockneten jungen Blättern mit einem Wassergehalt von 8,6% im Mittel 2,02% Alkaloid, 2. in getrockneten alten Blättern mit einem Wassergehalt von 9,1% im Mittel 0,78% Alkaloid. Hierdurch ist aufs Neue die Tatsache bewiesen, daß junge Kokablätter reichlich doppelt soviel Alkaloid enthalten, wie alte Blätter. Die Java-Koka ist ganz besonders reich an Alkaloid. In der Handelsware sollen nach Greshoff wenigstens 0,6—0,7% Alkaloid verlangt werden.

Die Bestimmung der Alkaloide in den Kokablättern läßt sich nach K. de Jong<sup>3</sup> mit Hilfe der Kellerschen Methode zweckmäßig in folgender Weise vornehmen: 25 g getrocknete und gepulverte Blätter übergießt man mit 10 ccm Ammoniak und 200 ccm eiskaltem Äther, schüttelt den gut verschlossenen Kolben  $\frac{1}{2}$  Stunde lang, fügt dann 60 ccm Eiswasser hinzu, schüttelt wieder und filtriert durch einen Wattebausch. Nun schüttelt man 100 ccm der durch Eis gut gekühlten ätherischen Lösung in einem Hahntrichter zuerst mit 50 ccm, dann mit 25 ccm 0,5%ig. Salzsäure, wobei auch die Emulsion mit Säure aufgenommen wird, filtriert

1. Helfenb. Annal. 1904.

2. Pharm. Weekbl. 1905, Nr. 13.

3. Rec. trav. chim. Pays-Bas. 24, 307; d. Chem.-Centralbl. 1905, II, 1198.



die saure Lösung durch ein mit Wasser gewaschenes Filter, schüttelt sie einmal mit Äther aus und neutralisiert sie dann mit Ammoniak. Hierauf extrahiert man die neutrale Flüssigkeit erst mit 50, dann mit 25 ccm Äther, schließlich noch zweimal mit einigen Kubikzentimetern, vereinigt die ätherischen Lösungen, destilliert den Äther ab und verteilt auch die letzten Reste Wasser dadurch, daß man abwechselnd erwärmt und Luft durchsaugt. Auf diese Weise werden alle in den Kokablättern enthaltenen Alkaloide mit Ausnahme des Benzoylconins extrahiert.

### Euphorbiaceae.

*Einige Substitutionen der Cascarillrinde* haben Hartwich und Hellström<sup>1</sup> beobachtet. Als wesentlichen Unterschied im mikroskopischen Bau führen sie an, daß die echte Rinde wohl verholzte, aber nicht verdickte Zellen führt, welche als Steinzellen zu deuten wären, daß dagegen die falschen Cascarillrinden mehr oder weniger verdickte Zellen, also echte Steinzellen enthalten. Außerdem führt der Geruch und Geschmack meist auf die Spur bei Verfälschungen. Die drei von den Verf. beobachteten falschen Cascarillrinden stammten wahrscheinlich alle von Crotonarten, doch waren die Spezies nicht zu bestimmen.

Die Eingeborenen auf Guadeloupe benutzen die Rinde einer *Chalufuria racemosa* genannten Euphorbiacee als Aphrodisiacum. Nach Untersuchungen von Lemaire<sup>2</sup> ist diese Pflanze identisch mit *Richeria grandis*. Es ist ein diöcischer Baum, der mehrmals im Jahre Blüten trägt. Die kleinen Blüten sind grün; die männlichen bilden aufrecht stehende, unterbrochene Ähren, die weiblichen sind um kurze Zweige gruppiert. Die Früchte sind ebenfalls grün, eiförmig, klein, dreifächerig; sie springen von oben nach unten auf. Die Rinde soll auch gegen Syphilis angewendet werden. Nach Robin wirkt sie abführend, tonisch, auch beeinflusst sie den Blutkreislauf.

*Identitätsreaktion für Euphorbium.* Die Drogenfirma Jul. Grobmann<sup>3</sup> in Hamburg teilte in ihrem letzten Handelsbericht eine Identitätsprobe für das Harz mit, die sich in der Tat durch große Einfachheit auszeichnet. Schichtet man über einen filtrierten, mit Petroleumäther dargestellten Harzauszug vorsichtig Schwefelsäure (1:100), die auf 20 ccm einen Tropfen konzentrierte Salpetersäure gelöst enthält, so entsteht an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten eine blutrote, sehr beständige Färbung, die sich beim Schütteln auf die ganze Schwefelsäure verteilt und erst in 1—2 Tagen sich in Braun verwandelt. Auf Grund dieser Probe wurde jüngst ein angebotenes Harz beanstandet und die Umbelliferonprobe gab ihr Recht. Sie zeigte, daß das vorgebliche Euphorbium Galbanum war.

*Über das Euphorbium.* Nach einer Zusammenstellung der

1. Apoth.-Ztg. 1905, 858.  
nach Bull. commerc. 1905, 470.

2. Gazette hebdom. des sc. de Bordeaux  
8. d. Pharm. Centralh. 1905, 651.

über diesen Gegenstand bislang veröffentlichten Literatur gaben A. Tschirch und Paul<sup>1</sup> zuerst die von ihnen beobachteten Konstanten wie folgt an: Säurezahl 33,6—40,6, Verseifungszahl im Mittel 108, Aschengehalt etwa 8%. Die Löslichkeitsverhältnisse wurden für verschiedene Lösungsmittel festgestellt. Als Identitätsreaktion des Euphorbium empfehlen Verff. die von Großmann (s. oben) vorgeschlagene Reaktion. Bei der Untersuchung nach dem von Tschirch bei Harzuntersuchungen eingeführten Gang wurden folgende Körper isoliert: 1. *Euphorbinsäure* von der Formel:  $C_{24}H_{40}O_6$ , welche die verschiedenen Phytosterinreaktionen, wenn auch nur modifiziert, gab. 2. Minimale Mengen eines nicht näher charakterisierten Aldehydes. 3. *Euphorboresen* von der Formel:  $C_{23}H_{42}O_4$  und dem Schmp. 74—76°. 4.  $\alpha$ -*Euphorboresen*, Schmp. 75, Formel:  $C_{23}H_{42}O$ . 5. Äpfelsäure und zwar nur im gebundenen, nicht im freien Zustande, in der Hauptsache als Calciumsalz. Die Verff. berechnen einen Gehalt des Euphorbium von etwa 25% an äpfelsauren Salzen. 6. *Euphorbon*. Gummi konnten Verff. entgegen den Angaben früherer Autoren im Euphorbium nicht nachweisen. Dagegen enthält Euphorbiumharz (wohl als Verunreinigung) geringe Mengen Pentose ähnlicher Stoffe und Stärke. Ätherisches Öl ist im Euphorbiumharz nicht vorhanden. Zuletzt wurde das Euphorbon, das sich zu etwa 40% im Euphorbium findet, einer gesonderten Prüfung unterworfen. Der Schmelzpunkt dieses Körpers ist 115—116°, wenn er aus Aceton umkristallisiert ist, die Formel:  $C_{20}H_{42}O$ , Phytosterinreaktionen werden in veränderter Form erhalten. Nach von Hübl mit Jodlösung behandelt, wurden etwa 110% Jod aufgenommen, was für eine gleichzeitige Addition und Substitution spricht. Das Euphorbon ist optisch inaktiv und konnte weder acetyliert noch benzyliert werden. Im Vacuum läßt es sich unzersetzt sublimieren und destillieren. Aus Aceton umkristallisiert enthält es kein Aceton, dagegen hält es aus Petroläther kristallisiert stets eine gewisse Menge dieses Körpers molekular gebunden zurück. Die Versuche, das scharfe Prinzip des Euphorbium zu isolieren, waren resultatlos. Das scharfe Prinzip geht sowohl in Wasser, Alkohol und Äther über und zwar am leichtesten und vollständigsten in Alkohol. Das scharfe Prinzip scheint ein den Bitterstoffen ähnlicher Körper zu sein, er reduziert *Fehling'sche* Lösung und wird durch Gerbsäure, Bleiacetat und Bleiessig gefällt.

*Über das Pfeilgift der Lukarets, der Eingeborenen von Lado (Sudan) von A. Sabin<sup>2</sup>.* Die Lukarets tragen, an dem Köcher befestigt, einen aus Horn hergestellten Behälter, der das Pfeilgift enthält. In dieses tauchen sie die Pfeilspitze unmittelbar vor der Abendung des Pfeiles ein. Nach den Untersuchungen Verff.s besteht dieses Pfeilgift aus dem frischen Saft von Euphorbium. Es wird immer in frisch bereitetem Zustande mitgeführt, da es beim Eintrocknen seine Wirksamkeit verliert.

*Kino von Croton Tiglium*, das dem indischen Museum in einer kleinen Probe von Süd-Salem, Präsidentschaft Madras, zugegangen war, wurde von David Hooper<sup>1</sup> untersucht. Es bildete zerreibliche, dunkelgefärbte Stücke mit granatrotten Kanten, hatte einen styptischen Geschmack und war in Wasser und Weingeist mit saurer Reaktion löslich. Die Zusammensetzung war die folgende: Wasser 17,2, Gerbstoff 65,0, löslicher Nicht-Gerbstoff 6,8, unlösliche Faser 0,5, Asche 10,5. Die wässrige Lösung gab mit Ferri- und Ferrosalzen sowie mit Bleiacetat und Mineralsäuren dieselben Reaktionen wie Malabar-Kino. Der Aschengehalt erscheint ziemlich hoch; dies ist auf die Verunreinigungen durch erdige Bestandteile oder Sand zurückzuführen. Nach den dem Verf. vom Einsender der Probe gemachten Mitteilungen stammt das Produkt von dem unter der Bezeichnung *Croton Tiglium* L. bekannten Baume, aus dessen Samen das Crotonöl gewonnen wird. Die Eingeborenen nennen den Baum »Katta-Kottai«. Von den nach Hookers »Flora von Britisch-Indien« in Indien einheimischen 27 Crotonarten wurde bisher noch kein Kino gesammelt und beschrieben. Über eine Reihe von kinoartigen Sekreten, welche in Zentral- und Süd-Amerika von verschiedenen Crotonarten — *C. Draco* Schedl., *C. erythraeum* Mart., *C. hibiscifolium* H. B. K., *C. polycarpum* Benth. — gewonnen werden und in den betreffenden Ländern als »Drachenblut« bezeichnet werden, wurde u. a. von Schaer<sup>2</sup> berichtet. Diesen vier Spezies würde hiernach als fünfte Kino liefernde Crotonart *Croton Tiglium* L. hinzuzufügen sein.

Über das fette Öl der Samen von *Manihot Glaziovii*. Von G. Fendler und O. Kuhn<sup>3</sup>. Die Manihotsamen, welche im Auftrage der Lindi Handels- und Pflanzungsgesellschaft gesammelt worden waren, sind durchschnittlich etwa 14–15 mm lang, 10 bis 11 mm breit und 6–7 mm dick, flach eiförmig. Die Samenschale ist glänzend, meist dunkelbraun, mit braungelber Sprengelung (ähnlich gezeichnet wie die der Rizinussamen), hart, spröde, verhältnismäßig sehr dick (1–2 mm) und umschließt fest einen weißen Kern. Der Gesamtfettgehalt der Samen betrug 9,94%. Das auch bei längerer Aufbewahrung klar bleibende Manihotöl ist grünlich-gelb, erinnert im Geruch etwas an Olivenöl und schmeckt bitterlich, kratzend. Es mischt sich klar mit Äther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Amylalkohol u. s. w., mit Petroläther unter opaleszierender Trübung, nicht mit absolutem Alkohol und Eisessig. Es beginnt bei + 4° C. sich zu trüben und ist bei – 17° noch nicht fest. Spez. Gewicht bei 15° = 0,9258, Verseifungszahl 188,6, Reichert-Meißlsche Zahl 0,7, v. Hüblsche Jodzahl 137,0, Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen 0,90%, Glyzeringehalt 10,6%, Refraktometerzahl bei 40° C. 62,9. Die Elaidinprobe trat nicht ein. Säurezahl 2,18. Das auf einer Glasplatte ausgestrichene Öl trocknete erst nach mehreren Wochen.

1. Pharm. Journ. 1906, 479.  
3. Ber. d. d. pharm. Ges. 1906, 426.

2. Ber. der pharm. Ges. 1901, 308.

Die Untersuchung der Fettsäuren ergab folgende Werte: Spez. Gewicht bei 15° = 0,8984, Schmelzpunkt + 23,5°, Erstarrungspunkt + 20,5°, Säurezahl 197,6, Verseifungszahl 200,1, mittleres Molekulargewicht 280,7, Acetylsäurezahl 179,9, Acetylverseifungszahl 200,6, Acetylzahl 20,7, v. Hüblsche Jodzahl 143,1, Jodzahl der flüssigen Fettsäuren 163,6, Gehalt an festen Fettsäuren 10,97%, Gehalt an flüssigen Fettsäuren 89,03%, Schmelzpunkt der festen Fettsäuren 54°.

*Rizinussamen aus Deutsch-Ostafrika.* Von G. Fendler<sup>1</sup>. Verf. untersuchte drei Proben von Rizinussamen mit folgenden Ergebnissen:

	Gewicht eines Samens	Wasser	Öl in der Trockensubstanz
Samen aus Deutsch-Ostafrika	0,467 g	5,7%	56,8%
„ „ Kleinasien	0,540 „	5,4%	55,4%
„ ohne nähere Bezeichnung	0,516 „	5,4%	55,7%

*Über Rizinussamen von St. Eustatius;* von W. H. Bloemendaal<sup>2</sup>. Rizinussamen von St. Eustatius zeigten eine eigenartige weiße Grundfarbe der Samenhaut mit rotbraunen Flecken und waren verhältnismäßig groß, nach drei Messungen 17,7, 13,2 und 7,3 mm stark. 100 Samen hatten ein Gewicht von 83,6 g, während der Kern 79,7% des Samengewichtes betrug. Die Samenkerne lieferten beim Ausziehen mit siedendem Alkohol 53,7% Öl. Beim kalten Pressen wurde ein hellgelbes dickes Öl erhalten, welches in seinen Eigenschaften mit dem Medizinalrizinusöl übereinstimmte. Nach M. Dubard stammen die Samen von Rizinus Zanzibarinus oder Zanzibariensis.

*Rizinin.* Einen Bestandteil der Rizinussamen von der Formel  $C_8H_8N_2O_2$  konnten E. Schulze und Winterstein<sup>3</sup> auch in den jungen Rizinuspflänzchen nachweisen. In den etiolierten Pflänzchen war die Rizininmenge fast auf das Fünfzehnfache, in den grünen Pflänzchen auf das Zwölffache der in den ungekeimten Samen enthaltenen Menge gestiegen. Dagegen waren Tyrosin, Leucin oder ähnliche Aminosäuren aus den Pflänzchen nicht zu isolieren, während solche Stoffe aus anderen stickstoffreichen Keimpflanzen stets zu erhalten waren.

## Fungi.

K. Saito<sup>4</sup> berichtete in einer Arbeit *über tryptische Enzyme in Pilzen*, daß er bei Kulturen von 19 verschiedenen Mycelpilzen in peptonhaltigen Nährlösungen die Bildung von Tryptophan nachweisen konnte. Alle jene Pilze enthalten demnach ein tryptisches Enzym. Ferner wurde bei tyrosinhaltigen Nährlösungen beobachtet, daß die Ammoniakbildung durch Mycelpilze nicht speziell an die Tätigkeit von Tyrosinase geknüpft ist.

1. Tropenfl. 1905, 590. 2. Pharm. Weekbl. 1905, Nr. 35. 3. Ztschr. physiol. Chem. 1904, 43, 211. 4. Botan. Zentralbl. 1904, 110.

*Beiträge zur Kenntnis giftiger Pilze*; von Utz<sup>1</sup>. Verf. untersuchte den Satans- oder Teufelspilz (*Boletus Satanas*). Der Wassergehalt betrug 80,22% und der Gehalt an Mineralstoffen 1,36%, letztere bestanden aus 17,42% Kieselsäure, 10,96% Tonerde, sowie etwas Eisen-Mangan, Calcium und Kalium. Nach der von Schmidt zur Darstellung des Muskarins empfohlenen Methode konnte Verf. nahezu weiße Kristalle isolieren, welche auf dem Platinblech erhitzt nach starkem Aufblähen verbrannten und alkalisch reagierten. Dieselben waren fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in starkem Alkohol und in verdünnten Säuren. Die Lösung in verdünnter Salzsäure gab mit Chlorgold, Quecksilberjodid-Jodkalium geringe Trübung; mit Platinchloridlösung und Neßlers Reagens entstanden jedoch starke kristallinische Niederschläge. Tanninlösung gab keine Reaktion, ebenso Jodjodkaliumlösung. Infolge Materialmangels konnten weitere Versuche nicht angestellt werden, Verf. wird dieselben jedoch mit größeren Mengen Ausgangsmaterial wiederholen und erweitern.

*Lycoperdon Bovista*, worin Bamberger und Landsiedl vor einiger Zeit Harnstoff nachgewiesen hatten, untersuchten dieselben Verf. eingehender<sup>2</sup>. Die im Bovist beim Eintritt der Reife zur Ausscheidung gelangende wässrige Flüssigkeit enthält Harnstoff. Im jungen Bovist wurden cholesterinartige Körper nachgewiesen, von denen zwei zur Gruppe des Ergosterins gehörende, vom Schmp. 158—159° bzw. 163,5—164° isoliert werden. Derselbe enthält ferner noch eine noch nicht näher identifizierte, sehr stickstoffreiche, in feinen Nadeln kristallisierende und eine anscheinend zur Gruppe der Cerebroside gehörende Substanz; außerdem Tyrosin und andere Aminosäuren. Auch Gaze<sup>3</sup> konnte aus reifen und unreifen Bovisten und zwar *Lycoperdon Bovista* Harnstoff isolieren. Aus *Lycoperdon cervinum* erhielt er keinen Harnstoff, dagegen viel Mannit.

*Ist die Speiselorchel giftig?* Eine angebliche Vergiftung von 4 Kindern nach dem Genuß der Speiselorchel (*Helvella esculenta*) gab J. Hockauf<sup>4</sup> die Veranlassung, obige Frage nochmals einer Prüfung zu unterziehen. Es wurden physiologische Versuche mit dem Abkochwasser von Morcheln (*Morchella conica* Pers.) und getrennt hiervon mit größeren Mengen Lorcheln (*Helvella esculenta* und *Helvella suspecta*) angestellt. Letztere beide, welche bei uns sehr oft fälschlich als »Morchel« bezeichnet werden, wurden außerdem direkt roh, mit Fleisch gemischt, an Katzen verfüttert. Jüngere Exemplare wurden von Menschen ohne Schaden — nach dem Abbrühen verzehrt. Ebenso verliefen alle anderen Versuche negativ; obschon die Lorcheln von dem gleichen Standort stammten, wie die angeblich giftigen, konnten keine bedrohlichen Symptome an den Versuchstieren (Katzen) wahrgenommen werden. Die von

1. Apoth.-Ztg. 1905, 993.  
2. Arch. d. Pharm. 1905, 78.  
3. d. Pharm. Centralh. 1906, 15.

4. Monatsh. f. Chem. 1905, 26, 1109.  
5. Wien. klin. Wochenschr. 1906, Nr. 41;

Böhm näher studierte Helvellasäure, der giftige Bestandteil der Lorcheln, wurde aus 650 g der älteren, größeren Lorcheln isoliert und an einen Hund von 20 kg Körpergewicht verfüttert, ohne daß er erkrankte. Das Lorchelgift, mit dessen Wirkung sich besonders Ponfick und Bostroem näher befaßten, bewirkt besonders Hämoglobinurie, diese trat indes im vorliegenden Falle nicht ein. Es dürften aber immerhin die Vorsichtsmaßregeln von Ponfick zu beachten sein.

*Gewinnung des Inhaltes von Hefezellen.* Zum Abscheiden des Inhaltes von Hefezellen aus den Zellen mischt man feuchte Hefe mit einer kleinen Menge organischer Flüssigkeit, die gegen das Hefeprotoplasma indifferent ist, wie z. B. Essigsäureäthylester, läßt diese auf die Zellen bis zur Verflüssigung einwirken und trennt dann die entstehende Flüssigkeit von den leeren Hefezellen. — Nach einem zweiten Patente stellt man ein Gemisch her aus Hefe, Wasser (50—100% vom Gewichte der Hefe) und Essigsäureäthylester (etwa 5%) und läßt letzteren auf die Hefezellen wie oben einwirken. Amer. Pat. 785 733 und 785 734. W. Heß, übertragen auf Ludwig Wilhelm Ganz, Frankfurt a. M.<sup>1)</sup>

*Zur Bestimmung des Cornutingehaltes in Secale cornutum* verfahren Caesar und Loretz<sup>2</sup> nach folgender Methode: 25 g feines Pulver werden in einen mit Baumwollbausch versehenen kleinen Percolator gebracht und mit Petroläther langsam und so lange entfettet, bis ein auf Papier ablaufender Tropfen nach dem Verdunsten kaum sichtbare Spur hinterläßt. Das noch feuchte Pulver wird alsdann auf glattes Papier gebracht, die an der Glaswandung haftenden Pulverreste nach dem Verdunsten des Petroläthers mit einer Gänsefeder der Hauptmenge des Pulvers zugefügt und nach völliger Verdunstung des Petroläthers das ganze Pulver verlustlos in eine Flasche von 250 ccm Inhalt gebracht, mit 125 g Äther übergossen und nach einigen Minuten mit einem Gemisch aus 1 g gebrannter Magnesia und 20 g Wasser bei halbstündiger Mazeration oft und kräftig durchschüttelt, darauf durch einen Bausch fettfreier Watte und einen bedeckten Trichter von etwa 9 cm Durchmesser soviel möglich vom Äther in eine Arzneiflasche von 200—250 ccm Inhalt rasch abgelassen, der Äther mit einer Messerspitze gebrannter Magnesia und 1 g Wasser kräftig durchschüttelt und das Ganze solange der Ruhe überlassen, bis der Ätherauszug blank ist. Nun werden davon 100 g oder soviel möglich (je 5 g entsprechen 1 g Pulver) in eine Arzneiflasche von 200 ccm Inhalt abgegossen und nacheinander mit 25—20—15 ccm  $\frac{1}{2}$ %iger Salzsäure ausgeschüttelt (eventuell mit weiteren kleinen Mengen, bis eine Probe der letzten Ausschüttelung durch Meyers Reagens nicht mehr getrübt wird). Die vereinigten sauerwässerigen Auszüge werden in einer Flasche von 200 ccm Inhalt in heißes, fast kochendes Wasser gestellt, nach Verdunstung des darin enthaltenen Äthers

1. Chem.-Ztg. 1905, 428.

2. Caesar & Loretz, Halle, Geschäftsber. 1905, Sept.

und nach dem Erkalten mit ca. 0,1 g Talkum oder Kieselgur durchschüttelt und klar abfiltriert, Flasche und Filter mit etwas Wasser nachgewaschen und das Filtrat mit Salmiakgeist eben übersättigt, dann die alkalische Flüssigkeit nacheinander mit 25—10 bis 10 ccm Äther ausgeschüttelt und der Äther nach jedesmaligem Ausschütteln in einen zuvor genau tarierten Erlenmeyerkolben von 200 ccm Inhalt filtriert, der Äther abdestilliert (oder, will man ihn nicht auffangen, abgedunstet), der Rückstand im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, dann gewogen. Sind 100 g Ätherauszug erhalten, so gibt die gefundene Menge den Gehalt an Kornutin in 20 g lufttrockenen Pulvers an. Diese Menge mit 5 multipliziert, ergibt den Prozentgehalt.

*Secale cornutum.* Zur Prüfung auf die Brauchbarkeit zu Extractum spissum empfiehlt es sich die Droge mit kaltem Wasser zu extrahieren. Ausbeute 15,70—20,12 % bei 100° getrocknetes Extrakt. Zur Bereitung von Extractum siccum wird heiß mit Wasser ausgezogen. Ausbeute 13,31—18,69 %, Zur Bereitung von Extractum fluidum wird mit einem Gemisch von 1 T. 90 % ig. Weingeist und 4 T. Wasser behandelt. Ausbeute: 14,04—18,7 % trocknes Extrakt. Zur Bereitung von Tinctura wird mit verdünntem Weingeist von 68 % ausgezogen. Ausbeute: 10,92 bis 16,48 % Trockenrückstand<sup>1</sup>.

*Über Clavin, einen neuen, wirksamen, wasserlöslichen Bestandteil des Mutterkorns.* Von Ernst Vahlen<sup>2</sup>. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Kobert und von Jacobi ist es Verf. gelungen, aus dem Mutterkorn einen Stoff zu gewinnen, der im Tierexperiment die Eigenschaft aufwies, kräftige Wehen hervorzurufen, und ferner 1. weder Gangrän noch Krämpfe erzeugt, und 2. in Wasser löslich ist. Verf. nennt diesen Stoff »Clavin«. Die wässrige Lösung hinterläßt das Clavin beim Verdunsten meist als mikrokristallinisches Pulver. Aus konzentrierter Lösung in Weingeist scheidet sich das Clavin in makroskopischen Prismen aus. Diese Kristalle sublimieren bei vorsichtigem Erhitzen, wobei ein an verbranntes Horn erinnernder Geruch entsteht. Das Sublimat ist aus Prismen zusammengesetzt, die oft schon mit bloßem Auge erkennbar sind. In kaltem absoluten Alkohol ist das Clavin unlöslich, in Weingeist nach Maßgabe des Wassergehaltes und der Temperatur löslich, in Äther, Essigäther und Petroläther ist es unlöslich. Dem Clavin kommt die empirische Formel  $C_{11}H_{12}N_2O_4$  zu. Mit Säuren bildet es keine Salze. Nach allen zur Zeit vorliegenden Versuchen ist das Clavin eine ziemlich harmlose Substanz. Es kann Hunden, Katzen und Kaninchen zu mehreren Dezigrammen direkt in die Blutbahn eingespritzt werden, ohne daß auffällige Vergiftungssymptome bemerkbar werden. Im Gegensatz hierzu muß seine Wirkung auf den Uterus als eine geradezu spezifische in die Augen springen. Man kann das Clavin, welches

1. Helfenb. Annal. 1904.

2. Dtsch. med. Wchschr. 1905, 1263.

jeder lokal reizenden Wirkung entbehrt, ohne Besorgnis subkutan geben; die dazu benutzten wässerigen Lösungen müssen stets frisch angefertigt werden. In trockenem Zustande ist das Clavin sehr lange haltbar. Die wässerige Lösung wird weder durch längeres Aufkochen verändert, noch durch Reagentien gerade leicht zersetzt. Bei längerem Stehen in warmen Räumen wird die wässerige Lösung aber allmählich trübe und nimmt einen unangenehmen Geruch an. Es handelt sich dabei anscheinend um Schimmelpilzwirkung, die durch antiseptische Zusätze, wie Karbolsäure, hintangehalten werden kann. Verf. hat das Clavin von E. Merck, Darmstadt, in Tablettenform bringen lassen, und zwar werden zwei Sorten solcher Tabletten angefertigt: 1. Kochsalzclavintabletten. Jede von diesen besteht aus 0,02 g Clavin und 0,08 g Kochsalz und löst sich in 1 ccm Wasser. Sie sind für subkutane Injektionen bestimmt. Man beginnt mit 1 ccm, wie — allerdings bisher nur wenige — Versuche am Wochenbette zeigten. 2. Clavintabletten aus Zucker, von denen auch eine jede 0,02 g Clavin enthält. Sie sind für die innerliche Verabreichung bestimmt.

*Tieghemella Japonica*. Ein neuer Schimmelpilz wurde von K. Saito<sup>1</sup> gelegentlich seiner Untersuchungen in den Gärkellern der Sakebrauereien (Sake — japanisches Reisbier) aufgefunden und wegen seiner Ähnlichkeit mit *Tieghemella Orchidis* in diese Gattung eingereiht. Der Pilz bildet lockere Rasen mit farblosen oder schwarzbraunen Stolonen, die sich verzweigen, während die Rhizoïden stets farblos sind und nirgends Querwände zeigen. Die braunen Sporangienträger sind geradständig, meist unverzweigt. Die Sporangien selbst sind kuglig, grau oder braun, reif schwarzbraun gefärbt. Die Sporangienwand ist zerbrechlich, mit Basalkragen, die Sporen sind dunkelbraun, länglich oder kuglig. Gemmen sind reichlich vorhanden, farblos, mit glatter farbloser Wand, meist kuglig oder oval. Zygosporien und Kugelhefen, wie sie bei *Mucor* vorhanden sind, fehlen. Der Pilz wächst gut auf Reis, Klebreis, Brot, Kartoffeln, Bohnen, Würze, Nährgelatine, am schlechtesten auf Agar und Laktose. Er verzuckert Stärke, verflüssigt die Gelatine nach längerer Zeit und färbt seine Nährböden schwarzbraun. Zur weiteren Charakterisierung werden noch folgende Angaben gemacht: Größenverhältnisse 1—2 cm, Höhe des Kulturrasens 9  $\mu$ , Stolonendurchmesser 7  $\mu$ , Sporangienträger Höhe: 90—400  $\mu$ , Dicke 4—8  $\mu$ , Sporangiumdurchmesser 20—22  $\mu$ , Columella 15—20  $\mu$  breit, 10 bis 15  $\mu$  hoch, Sporengröße  $5 \times 3 \mu$  oder  $3 \times 3 \mu$ .

### Gentianaceae.

*Radix Gentianae*. Zur Prüfung der Wurzel auf ihre Brauchbarkeit zu Enzianextrakt wurde sie sowohl mit kaltem als auch mit heißem Wasser ausgezogen: 1. 10 g Wurzel wurden mit 100 g kaltem Wasser unter öfterem Durchschütteln 24 Stunden extrahiert,

1. Ztschr. f. angew. Mikroskopie 1905, 143; d. Pharm. Centralh. 1905, 941.



koliert, ausgepreßt und filtriert. Vom Filtrat wurden aliquote Teile eingedampft, getrocknet und gewogen. Ausbeute aus grobem Pulver 32,94—39,82 % Trockenextrakt, aus feinem Pulver 35,25—35,42 %. 2. 10 g Wurzel wurden mit 100 g siedendem Wasser übergossen, zwei Stunden stehen gelassen und dann 15 Minuten im siedenden Wasserbad unter öfterem Umschwenken erhitzt. Nach 24 stündigem Stehen wurde das Wassergewicht ergänzt, koliert, ausgepreßt, filtriert u. s. w. Ausbeute aus grobem Pulver 40,19—41,22 % Trockenextrakt, aus feinem Pulver 38,68—38,91 %. Zur Bereitung von Fluidextrakt wurden 10 g Wurzel mit 100 ccm eines Gemisches von gleichen Teilen 90 % ig. Weingeist und Wasser 24 Stunden kalt extrahiert, filtriert u. s. w. Ausbeute aus grobem Pulver 38,57 bis 41,3 % Trockenextrakt, aus feinem Pulver 40,3 %. Zur Bereitung der Tinktur wurden 10 g Wurzel mit 100 ccm 68 % ig. Weingeist 24 Stunden extrahiert, filtriert u. s. w. Ausbeute aus grobem Pulver 36,32—39,31 % Trockenextrakt, aus feinem Pulver 39,1 %<sup>1</sup>.

Georges Tanret<sup>2</sup> berichtete über die Bestandteile der *Gentiana lutea*, deren Wurzel heute wohl nur noch als Bittermittel Anwendung findet, während sie früher — wie jetzt noch bei den Bauern auf Korsika — als Heilmittel gegen die Malaria in Ansehen stand. In der frischen Wurzel sind zwei Glykoside vorhanden; das *Gentiopikrin* und das *Gentiamarin*. Ersteres ist nach der Formel  $C_{16}H_{20}O_9$  (nicht  $C_{20}H_{30}O_{13}$ , wie Kromayer annahm), zusammengesetzt und kristallisiert — je nach dem angewandten Lösungsmittel — mit  $\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$  (Schmelzp. 122°) oder wasserfrei (Schmelzp. 191°).  $\alpha_D = -198^\circ 75'$ . Es ist sehr bitter und liefert bei der Hydrolyse Glykose und Gentiogenin,  $C_{10}H_{14}O_4$ . Das Gentiamarin ist amorph, die Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_{16}H_{20}O_{10}$  oder  $C_{16}H_{22}O_{10}$ ;  $\alpha_D = -85^\circ$ . Es ist noch bitterer als das Gentiopikrin. Das Verhältnis beider Glykoside in den aus frischer Wurzel bereiteten Extrakten betrug 12,5 : 23 % bzw. 17 : 20 %. Außer den genannten fand der Verf. in der frischen Wurzel noch eine geringe Menge anderer Glykoside; u. a. das Gentiin,  $C_{25}H_{28}O_{14}$ , das als Zersetzungsprodukt Glykose, Gentienin,  $C_{14}H_{10}O_5$  und Xylose liefert. Andere Bestandteile sind Gentianose, Gentiobiose, Saccharose, Glykose, Laevulose, Fette, ein — wahrscheinlich neues — Cholesterin, eine Phenolsäure, ein Trioxanthon, das Gentisin. Die Mengenverhältnisse der einzelnen Bestandteile des alkoholischen Extrakts (bei 100° getrocknet) gibt der Verf. wie folgt an: Gentiopikrin 9,20, Gentiamarin 9,20, Andere Glykoside (und Säure) 0,90, Fette und Cholesterin 0,35, Gentisin 0,35, Zucker 77,00, Salze 3,00. Beim Trocknen der frischen Wurzel verschwindet unter der Einwirkung zweier verschiedener Fermente das Gentiopikrin, gleichzeitig erleidet das Gentiamarin eine teilweise Zersetzung, es wäre daher rationell, pharmazeutische Präparate nur aus frischer Enzianwurzel herzustellen in einer

1. Helfenb. Annal. 1904.

2. Les Nouv. Remèdes 1905, S. 457.

Weise, welche die wirksamen Glykoside nicht schädigt, denn nach den Versuchen des Verf.s vermögen dieselben in Dosen von 1,5 bis 2,0 g in der Tat die Anfälle von Malaria zu coupieren. Diese Glykoside würden mit Vorteil bei Kranken anzuwenden sein, welche Chinin nicht vertragen.

#### Gramineae.

*Stigmata Maïdis.* Maisnarben sind als harntreibendes Mittel wieder mehr in Aufnahme gekommen. Der französische Codex läßt aus den Narben ein Extrakt herstellen. Man übergießt 1000 Teile geschnittener Maisnarben mit einer genügenden Menge siedenden Wassers, so daß sie völlig davon bedeckt sind, läßt 2 Stunden stehen und preßt dann aus. Der Rückstand wird noch einmal in gleicher Weise mit siedendem Wasser behandelt, die vereinigten Auszüge werden auf dem Wasserbade auf 400 Teile eingedampft, nach dem Erkalten mit 300 Teilen kalten Wassers versetzt, nach dem Absetzen filtriert und dann zu einem weichen Extrakt eingedampft. Das Extrakt soll sich in 10 Teilen Wasser klar lösen. Die Ausbeute an Extrakt beträgt etwa 8%<sup>1</sup>.

*Die Cobb'sche Gummikrankheit des australischen Zuckerrohrs* wird nach C. F. Smith<sup>2</sup> veranlaßt von einer Bakterienart, die bereits Cobb aufgefunden, aber nicht sicher als Ursache der Krankheit hatte nachweisen können. Verf. bezeichnet sie als *Pseudomonas vascularum Cobb*. Er konnte sie mit Leichtigkeit aus kranken Rohrstengeln in Reinkultur züchten und mit der Reinkultur durch Nadelstiche in die Blätter gesunde Pflanzen der Varietät Common Green Cane infizieren. Sie zeigten nach einiger Zeit alle Symptome der Gummikrankheit und enthielten in den Gefäßen den charakteristischen gelben Schleim mit einer Reinkultur der *Pseudomonas*. Daß andere Zuckerrohrvarietäten sich gegen die Infektion viel widerstandsfähiger zeigten, glaubt Verf. auf eine größere Acidität des Saftes zurückführen zu müssen. Durch Einführung dieser widerstandsfähigeren Rohrarten in die Kulturen sind bereits gute Resultate in der Bekämpfung der Krankheit erzielt worden.

#### Iridaceae.

*Die Kultur des Safrans in Pennsylvanien.* In Pennsylvanien wurde bis vor einer Reihe von Jahren die Droge in großem Umfang angebaut und zwar mit gutem Gewinn. Bis jetzt herrscht dort noch der eigentümliche Geschäftsbrauch, die Ware mit Silber direkt aufzuwiegen. Neuerdings geht jedoch die Kultur in diesem Lande wesentlich zurück, und der Grund hierfür ist, daß die heutige Generation sich lieber einer weniger mühsamen Arbeit unter-

1. Caesar & Loretz, Halle, Geschäftsber. 1905. Sept.

2. Chem.-Ztg. 1905, Rep. 18.

zieht und an Stelle des Safrans Obst anpflanzt. J. Lemberger<sup>1</sup> ist jedoch der Ansicht, daß die Kultur des Safrans sich auch heute noch in jenen Distrikten bezahlt macht, und gibt folgende Angaben zu einer rationellen Pflanzung, wie er sie selbst in Pennsylvanien durchgeführt hat: In dem gut vorbereiteten Boden werden die Zwiebeln im ersten Frühling in Abständen von 6 Zoll etwa 5—8 Zoll tief in die Erde gepflanzt. Gleichwohl wird darüber auf dem gleichen Land Gemüse gepflanzt, und sobald dieses geerntet ist, fängt der *Crocus* an zu blühen. Die Blüten werden am Morgen früh gepflückt und am Abend im Familienkreis die Narben abgezupft, eine Arbeit, die einiges Geschick voraussetzt, und wobei man nur ehrliche und tüchtige Arbeiter gebrauchen kann, da durch sorgloses Sammeln der Narben bis zu 25% Verunreinigung sehr leicht in dieselben geraten können. Ein Land von 12×14 Fuß, das auf beschriebene Art angepflanzt wird, bringt etwa 1500 bis 2000 Blüten, was einem Wert an Droge von 9—10 Dollar entspricht.

*Zur Wertbestimmung des Safrans* empfehlen Caesar und Loretz<sup>2</sup> folgende Methode: a) Bestimmung der Feuchtigkeit: Ein Porzellantiegel wird mit reinem Sand zu  $\frac{1}{3}$  gefüllt, zum Glühen erhitzt, in einen Exsikkator gebracht und nach einer halben Stunde Tiegel und Sand gewogen, dann werden etwa 0,5 g *Crocus* auf den Sand geschichtet und das Gewicht desselben genau festgestellt, alsdann das Ganze im Trockenschränkchen etwa 1 Stunde auf gegen 100° C. erhitzt, in einen Exsikkator gebracht und nach einer halben Stunde gewogen. b) Bestimmung der Asche: Der getrocknete Safran wird dann mit dem Tiegel auf ein Drahtdreieck gestellt und bei kleiner Flamme verkohlt. Nachdem durch Entfernen der Flamme der Tiegel mit Inhalt etwas erkaltet ist, wird die verkohlte Masse mit einem Silber- oder Glasspatel unter den Sand gemischt, der Spatel mit einem Pinsel oder einer Federfahne sorgfältig über dem Tiegel gereinigt und nun wieder und zwar zur Rotglut erhitzt. Die Veraschung ist beendet, wenn der Sand seine ursprüngliche Farbe wieder angenommen hat, was in der Regel bald der Fall ist. Geht die Veraschung nur träge vor sich, so läßt man erkalten, bringt durch Schräghalten und Klopfen des Tiegels den Sand zur Hälfte vom Boden des Tiegels weg und tropft auf diese freie Bodenfläche 5—10 Tropfen Acid. nitr. fumans, stürzt den Sand über diese und erhitzt nun wieder zunächst mit ganz kleiner Flamme, zuletzt mit starker Flamme, bis zur Rotglut, entfernt die Flamme wieder und bestreut den Sand nach einiger Zeit mit einer geringen Menge reinsten Oxalsäurepulvers und glüht dann nochmals (es werden hierdurch die Nitrate wieder in Karbonate übergeführt). Der Tiegel wird nun in den Exsikkator gebracht und nach einer halben Stunde gewogen. Die Färbekraft des *Crocus* wird folgendermaßen festgestellt: 0,3 g über Schwefelsäure

1. Amer. Journ. of Pharm.; d. Pharm. Ztg. 1905, 498.

2. Caesar & Loretz, Halle, Geschäftsber. 1905, Sept.

getrockneter Safran werden mit 300 g destilliertem Wasser einige Stunden unter öfterem Schütteln mazeriert. Wird 1 g mit 99 g Wasser versetzt, so soll letzteres rein und deutlich gelb gefärbt erscheinen. Von gutem Safran färben 0,1 ccm obiger Lösung noch 100 g Wasser blaß aber deutlich gelb.

*Über beschwerten Safran;* von Richard Krzizan<sup>1</sup>. Im Verlaufe von 5½ Jahren wurden Verf. 126 Safranproben zur Untersuchung vorgelegt. Davon erwiesen sich 56,35% als rein, 34,13% beschwert mit Baryumsulfat, 1,59% beschwert mit Baryumsulfat, Borax und Salpeter, 0,79% mit Eisenoxyd versetzt, 3,17% waren unabsichtlich beschwert. Die Diphenylaminreaktion ist zum Nachweise von Salpetersäure nicht ohne weiteres brauchbar, da der Safranfarbstoff mit konzentrierter Schwefelsäure eine starke Blaufärbung gibt. Man kann die Reaktion mit Erfolg anwenden, wenn man nach Verf. in folgender Weise verfährt: Eine Safranarbe wird in eine weiße Porzellanschale gebracht und mit einigen Tropfen Wasser gut durchfeuchtet. Man setzt alsdann mehrere Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzu und rührt um. Sobald die Blaufärbung, herrührend von der Einwirkung der Schwefelsäure auf den Safranfarbstoff, verschwunden ist, zieht man mit Hilfe des Glasstabes die Safranarbe aus der Flüssigkeit. Streut man jetzt einige Körnchen von Diphenylamin auf die Flüssigkeit und rührt um, so tritt bei Gegenwart eines Nitrates die Blaufärbung sofort ein, bei reinem Safran bleibt die Färbung aus. Es fragt sich noch, warum ein Gemisch aus Borax und Salpeter, nicht Borax allein zum Fälschen angewandt wird. Bekanntlich verbrennt oder verglimmt eine in die Flamme gehaltene Safranarbe. Diese Tatsache ist dem Käufer bekannt. Mit Borax allein getränkt, würde der Safran unverbrennbar werden. Setzt man eine geringe Menge — nicht zu viel — Salpeter hinzu, dann verbrennt die Narbe auch bei Gegenwart von Borax.

*Safranverfälschung.* Auf eine häufige Safranverfälschung, die sich der chemischen Prüfung zumeist und der mikroskopischen Prüfung sehr leicht entzieht, machte unter Beifügung von Abbildungen A. Nestler<sup>2</sup> aufmerksam. Untersucht man Safranarben unter Olivenöl, so kann man häufig den Narben fest anhaftende Kristalle von sehr verschiedener Kristallform beobachten. In vielen Fällen gelang es durch vorsichtiges Sammeln dieser Kristalle, die durch den Safranfarbstoff gelb gefärbt sind und deren Aggregate im Lupenbilde nur als orangegelbe Flecke auf den Safranarben erscheinen, ihre Natur näher zu bestimmen. In kaltem Wasser erwiesen sie sich als allmählich, in warmen Wasser als leicht löslich, in Alkohol und Äther sind sie unlöslich.  $\alpha$ -Naphtol und Schwefelsäure gaben Violett-färbung. (Molisch's neue Zuckerreaktion). Nach alledem war an einer Verfälschung mit Zucker nicht zu

1. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 249.

2. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 837; d. Pharm. centralh. 1905, 618.

zweifeln. Versuche des Verfs über die Ausführbarkeit einer derartigen Verfälschung zeigten, wie leicht es möglich ist, nicht unerhebliche Mengen Rohrzucker dem Safran zuzusetzen. Dieselben zerfließen vermöge der hygroskopischen Eigenschaften des Safranfarbstoffes auf den Narben und bilden einen nur unter Olivenöl kenntlichen kristallinen Überzug. An der Asche läßt sich solch eine Fälschung nicht erkennen, während die Beschwerung mit Baryt oder mit Kalisalpeter und Borax, von der Verf. gleichfalls Fälle anführte, dort zum Ausdruck kommt. Alter Safran zeigt vielfach, wenn er mit Zucker beschwert ist, einen grauweißen Überzug, den man früher für eine natürliche Efflorescenz der Narben hielt. Die chemische Prüfung auf Zucker versagt beim Safran; da dieser selbst nicht unerhebliche Mengen von Zuckerarten enthält. Für alle Safranproben empfiehlt sich daher die sorgfältige mikroskopische Prüfung unter Olivenöl. Häufiger als Rohrzucker scheint Trauben- und Milch-Zucker zur Fälschung Verwendung zu finden.

*Verfälschter Safran*; von J. Beddall Smith<sup>1</sup>. Verf. hat in zwei Mustern von Safran, die er zu prüfen hatte, ein Verfälschungsmittel — Seignettesalz — entdeckt, dem er bisher noch nicht begegnet war. Ihrem Äußeren nach fühlten sich die Proben etwas »bröckelig« an, zeigten aber sonst nichts Auffälliges. Der Aschengehalt betrug 32,2%, das wässrige Extrakt = 74,5%. In letzterem waren Weinsäure, Kalium und Natrium nachzuweisen, die Asche enthielt die Karbonate der letzteren, auch war etwas Nitrat vorhanden. Der Safran war wahrscheinlich in eine Seignettesalzlösung eingeweicht worden, und eine geschickte Hand hat die äußeren Zeichen der Verfälschung auf der Oberfläche wohl zu vertilgen gewußt. Dieses Verfälschungsmittel kann nicht leicht übersehen werden, aber es zeigt wiederum, wie notwendig eine Prüfung des Safrans unter allen Umständen gefordert werden muß.

### Labiatae.

*Verfälschung der amerikanischen Centaurea*. Das verschiedenartige Aussehen, welches die Kräuter haben, die unter dem Namen amerikanische Centaurea in den Handel kommen, veranlaßte R. H. True<sup>2</sup> eine Anzahl Muster dieser Droge näher zu untersuchen. Von acht derselben erwiesen sich fünf als echt, also von *Sabbatia angularis* abstammend, die übrigen stammen von *Rexia mariana*, einer Melastomacee, ab. Beide Pflanzen wachsen in den gleichen Gegenden Ostamerikas, ihre Blütezeit fällt zusammen, ihre Blüten, wie überhaupt ihr ganzer Habitus sind einander sehr ähnlich, so daß eine Verwechslung derselben beim Einsammeln wohl verständlich ist. Immerhin lassen sich folgende Unterscheidungsmerkmale aufstellen: *Sabbatia angularis* hat einen rein bitteren Geschmack, *Rexia* besitzt überhaupt keinen eigen-

1. Pharm. Journ. 1905, 867.

2. Amer. Journ. Pharm. 1905, 213; d. Pharm. Ztg. 1905, 497.

artigen Geschmack. Der Fruchtknoten von *Sabbatia* ist länglich, am Grund mit einem Rest des Kelches verwachsen; bei *Rexia* ist der Fruchtknoten deutlich flaschenförmig, der Kelch schwach gerippt und etwas borstig behaart. Die echte Droge hat einen kantigen Stengel, während *Rexia* einen runden Stengel besitzt. Der Stengel von *Rexia virginica* ist allerdings auch quadratisch.

Über die *Lallemantia* als Ölpflanze machte W. Gomilewski<sup>1</sup> folgende Mitteilungen. Die aus Persien stammende Pflanze ist seit 1873 bekannt und mehrfach durch Kulturversuche als sehr wertvoll erkannt worden. Sie ist sehr anspruchslos, was Boden und Witterung anlangt, und doch sehr ertragreich, da aus einem Samen gegen 2500 Samen sich ergeben können, von denen 4 etwa auf die Größe eines Leinsamens kommen. Da dieser jedoch aus einem Samen nur 135 Samen liefert, so ist die *Lallemantia* etwa 5 mal ertragsfähiger. *Lallemantia* ist eine grasartig wachsende Labiate (*Lallemantia Iberica*), die wild 5—7 Zoll, in Kultur 1,5 bis 2,5 Fuß hoch wird. Sie gedeiht fast überall, ausgenommen reiner Sand- und Kalkboden; ungünstig ist kalter und saurer Boden, wie Sumpf und Torf, sehr geeignet dagegen die Schwarzerde Südrusslands. Als Kulturgebiet ist Südost- und Westrussland, das Schwarze Meer-Gebiet, der Kaukasus, das Kaspi-Gebiet und Turkestan zu bezeichnen, sie wird aber auch am nördlichen Laufe der Wolga bei Nishni-Nowgorod mit Erfolg angebaut. Das Öl erinnert dem Aussehen nach an Hanföl, dem Geschmacke nach an Sonnenblumenöl; es trocknet schneller als Leinöl, ist daher für die Firnisfabrikation von Bedeutung. Chemisch ist das Öl noch nicht untersucht; das spez. Gewicht beträgt 0,9338. Auch die Preßkuchen müssen als eiweißreiches Futter gut zu verwenden sein. Die Samen enthalten etwa 27% Fett.

#### Lauraceae.

Elsie S. Hooper<sup>2</sup> beschrieb eine falsche *Beilschmiedea*-Rinde, die angeblich von *Beilschmiedea fargifolia* var. *Dalzielii* abstammen und als tonisches Antispasmodicum und Expectorans bei asthmatischen Anfällen wirken soll. Das Pulver bewirkt heftiges Niesen. Nach der vorgenommenen Untersuchung war die Rinde nicht von einer Lauracee, die Abstammung derselben läßt die Verf. im unklaren. Nach Holmes handelte es sich wahrscheinlich um eine Pittosporacee (*Pittosporum floribundum*).

Über Zimtkultur und Zimthandel in Annam berichtete Brière<sup>3</sup>. Die in Annam geerntete Zimtrinde stammt von *Cinnamomum Lau-reiri* Nes., nicht von *C. Culilawan*, wie man angenommen hat. Um die Rinde abzuschälen, macht man längs des Stammes der Bäume bis zum Kambium reichende Einschnitte mittelst eines spatelartigen Instrumentes aus Horn oder Knochen, ferner in ge-

1. Chem.-Ztg. 1905, Rep. 56.

2. Pharm. Journ. 1904, 361.

3. Bullet de scienc. pharmacol. 1905, 292.

wissen Zwischenräumen transversale Einschnitte und trennt dann die Rindenstücke ab. In gleicher Weise erhält man die Zweigrinde. Man bindet dann die Rinden auf Bretter, um ihr Zusammenrollen zu verhindern, und trocknet sie an der Sonne. Man unterscheidet drei Handelsorten dieser Rinde: 1) Die beste Sorte vom Stamme eines Baumes, der über 10 cm Durchmesser hat; sie wird *Que-kep* genannt; 2) die zweite Sorte, welche von weniger starken Stämmen stammt: *Que-kien*; 3) die minderwertigste Sorte, von Zweigen gesammelt, sie heißt *Que-thanh*. Die getrocknete Rinde wird in Stücke von gleicher Länge und Breite (an den Enden schräg) geschnitten. Das Innere der Rinde soll goldgelb gefärbt, das Äußere hellbraun geadert sein, mit glattem Bruche. Der Haupthandelsplatz für die Rinde ist Tramy; weniger bedeutend sind Phüve-son, Trabong u. a. Die Zimtkultur wird in Annam seit mehr als zwei Jahrhunderten betrieben; ehemals frei, steht sie jetzt unter Steuer. Die Chinesen haben zurzeit das Monopol des Zimthandels in Annam. Diese Rinde wird in China sehr geschätzt und von den chinesischen Ärzten vielfach verordnet. Eine besondere Sorte Zimtrinde, die nur für den Hof in Annam von einer angeblich nicht weiter bekannten Stammpflanze gesammelt wird, ist sehr teuer und wird mit dem fünfzehn- bis zwanzigfachen Preise der gewöhnlichen Rinde bezahlt.

Die Rinde von *Cinnamomum pedatinervum* kommt nach Holmes<sup>1</sup> seit einiger Zeit unter dem Namen »Wild Cinnamon« auf den Londoner Markt. Die Droge besteht aus aufgerollten Stücken von 3—7 cm Durchmesser, 3—5 mm Dicke und 15—30 cm Länge. Sie stammt von den Fidi-Inseln. Das aus ihr destillierte Öl enthielt 15—20 % Terpene vom spez. Gew. 0,866; 40—50 % Linalool und Safrol; 1 % Eugenol und wahrscheinlich 3 % Eugenolmethylester. Vielleicht eignet sich die Rinde zur Gewinnung von Safrol und Linalool, wenn sie regelmäßig und in größeren Mengen erhältlich ist.

### Lichenes.

W. Zopf<sup>2</sup> brachte weitere Beiträge zur Kenntnis der Flechtenstoffe. *Lepranthu impolita* aus dem Oldenburgischen enthielt Lecanorsäure, *Lepranthin*  $C_{25}H_{40}O_{10}$ , glasglänzende Platten, in Alkohol, Äther, Benzol leicht löslich, in Alkalien völlig unlöslich; ferner *Lepranthasäure*  $C_{20}H_{32}O_8$ , welche aus heißem Benzol beim Erkalten in silberglänzenden Blättchen kristallisiert. — *Diploicia canescens* von Sandsteinmauern eines alten westfälischen Schlosses enthält einen in allen Alkalien unlöslichen Flechtenstoff, den Verf. als *Diploicin* bezeichnet; es kristallisiert aus Benzol in weißen langen Nadelchen. Die Flechte enthält ferner noch *Catolechin*, ebenfalls in allen Alkalien unlöslich, und die bekannte Atranorsäure. —

1. Pharm. Journ. 1904, 892; d. Pharm. Centralh. 1905, 689.

2. Liebigs Annal. Chem. 1904, 46 u. 1905, 276.

*Cetraria nivalis*. Die schwedische Flechte liefert, wie Widman bereits gefunden hat, Usninsäure. Protolichesterinsäure, Cetrarsäure und Protocetrarsäure, welche Verf. entweder alle drei oder doch einen dieser Körper in anderen Cetrarien aufgefunden hat, konnte er in *Cetraria nivalis* nicht nachweisen. Dagegen enthielten *Cetr. stuppea* und *Cetr. aculeata* Protolichesterinsäure. *Gasparrinia elegans*, eine steinbewohnende Flechte der Gebirge, namentlich der Alpen, zeichnet sich durch auffallend rote Farbentöne ihrer zierlichen Rosetten aus. Die rote Färbung ist bedingt durch einen Gehalt an *Parietin* (Flechtenchrysophansäure); es ist in Alkalien mit dunkelroter Farbe leicht löslich. *Stereocaulon alpinum*, auf Granit im Riesengebirge gewachsen, lieferte Atranorsäure und *Stereocaulsäure*. Die nämlichen Flechtensäuren lieferte sie auch gewachsen auf Gneiß in Nordtirol. *Sphaerophorus fragilis* von Granit im Oberharz lieferte 3 kristallisierende Körper. *Sphaerophorin*  $C_{14}H_{16}O_4$  kristallisiert aus Benzol in feinen, blendend weißen Nadelchen vom Schmp.  $136-137^{\circ}$ ; *Sphaerophorsäure* in langen, schmalen Blättchen, bei  $206-207^{\circ}$  schmelzend, in Kalilauge löslich, binnen 24 Stunden intensiv rein violett färbend. Zur näheren Untersuchung reichte das Material nicht aus. *Fragilin*, es scheint ein Anthracenderivat zu sein und kristallisiert aus Eisessig in mikroskopisch kleinen, rechteckigen Täfelchen, die bei durchfallendem Lichte gelbgrünlich erscheinen. *Biatora lucida*, auf Urschiefer bei Brilon-Wald im Sauerlande gesammelt, liefert die gelbe Rhizokarpsäure ebenso wie die vom Verf. früher auf Sandstein gesammelte. *Usnea microcarpa*, eine langbärtige, hängende Flechte von Fichten in Südtirol, enthält etwa 0,1% *Usnarsäure* und 3,3% *Usninsäure* in der rechtsdrehenden Form. *Thelocistes flavicans*. Die Gelbfärbung dieser auf Bäumen in der Bretagne häufigen Flechten rührt von *Parietin* (Flechtenchrysophansäure) her. Die Gelbfärbung wird durch Kalilauge in Purpurviolett übergeführt. *Physcia endococcina*, auf Kalksteinen im Stanzer Tale in Tirol gesammelt, enthält 2 Farbstoffe, einen roten: *Rhodophycin* und einen gelben: *Endococcin*. Das Rhodophycin kristallisiert aus Eisessig in mikroskopisch kleinen Blättchen, es schmilzt nicht, sondern verkohlt über  $260^{\circ}$  hinaus; in Äther sehr schwer, etwas besser in Benzol und Chloroform mit rotgelber Farbe löslich; in Ätzkali und Sodalösung leicht löslich mit intensiv purpurvioletter Farbe. — Endococcin wird aus Äther oder Äther-Alkohol in winzigen gelben oder gelbgrünlichen Prismen erhalten. Es ist in Äther und Alkohol schwer löslich, in Sodalösung unlöslich, in Kalilauge mit purpurner Färbung. Zu weiteren Untersuchungen reichte das Material nicht aus.

Über Flechtenstoffe berichtete O. Hesse<sup>1</sup> im Anschlusse an frühere Mitteilungen. Aus *Cladonia squamosa frondosa* im oberen Rennbachtale bei Wildbad erhielt er als charakteristischen Bestandteil die *Squamatsäure*  $C_{19}H_{30}O_8$ . Dieselbe Säure wurde aus *Clad. stricta* erhalten, welche außerdem l-Usninsäure, einen indifferenten,

1. Journ. prakt. Chem. 1904, 449.



kristallisierbaren Körper, das *Cladestin* und ein Pigment enthält, welches mit violettroter Farbe in Äther, Alkohol, Chloroform löslich ist. *Cetraria islandica* vom Brocken wie vom Fichtelgebirge, lieferte dieselbe *Proto- und Lichesterinsäure*  $C_{18}H_{20}O_6$ . Aus *Sticta Pulmonaria* wurde eine neue Säure, die einbasische *Stictasäure*  $C_{18}H_{14}O_9$  erhalten. Dieselbe bildet kleine, schwach gelblich gefärbte Nadeln. Sie ist isomer mit der *Protocetrarsäure*.

O. Hesse<sup>1</sup> berichtete über einige *Orseilleflechten* und deren *Chromogene*. Nach Verf. kommen für die Orseille- und Lakmusfabrikation vier Flechten in Betracht, nämlich *Roccella Montagnæ*, *R. fuciformis*, *R. peruensis* und *R. tinctoria*. Die drei ersteren enthalten als Chromogen *Erythrin*, während die letztere *Lecanorsäure* als Chromogen enthält. Die von Ronceray als Material zur Fabrikation bezeichnete Flechte *Dondrographa leukophaea* enthält keine Spur von Erythrin, überhaupt kein Chromogen. Durch wiederholte Umkristallisation aus Essigsäure rein erhaltenes Erythrin hatte die Zusammensetzung  $C_{22}H_{20}O_{10} + H_2O$  und schmolz wasserfrei bei  $148^\circ$ ; die alkoholische gesättigte Lösung reagiert gegen Lakmus völlig neutral.

*Verfahren zur Herstellung eines Nahrungsmittels aus Flechten der Gattung »Cetraria«.* Das vorliegende Verfahren geht besonders darauf aus, isländische Flechten so zu präparieren, daß sie, wie andere Gemüse, als Nahrungsmittel verwendet werden können. Die Flechten werden mit warmem Wasser in einem besonders dazu eingerichteten Apparate gereinigt und danach mit einer siedenden Lösung kohlensaurer Alkalien behandelt, um das Cetrarin und die übrigen Bitterstoffe zu extrahieren. Das dunkelbraune Extrakt wird abfiltriert, die feste Masse mehrere Male mit kaltem Wasser gewaschen, schließlich in Blechdosen gepreßt und sterilisiert. Norw. Pat. 14664. B. Hansteen<sup>2</sup>, Aas.

### Liliaceae.

*Die Wertbestimmung der Aloë;* von A. Tschirch und R. Hoffbauer<sup>3</sup>. Von sämtlichen Handelssorten Aloë enthält die Kap-Aloë die größte Menge wirksamer Bestandteile. Zur Feststellung, daß gute Kap-Aloë vorliegt, dienen folgende Reaktionen: 1. *Qualitativer Nachweis von Kap-Aloë*. Eine wässrige Aloëlösung 1:1000 zeige nach Zusatz von 5% Boraxpulver eine grüne Fluoreszenz. 2. *Qualitativer Nachweis von Aloë-Emodin*. 10 ccm einer wässrigen Aloëlösung 1:1000 werden mit 10 ccm Benzol eine Minute lang geschüttelt, das Benzol abgegossen und mit 5 ccm starker Ammoniaklösung versetzt; diese nehme alsdann eine rosa Färbung an. 3. *Nachweis der Abwesenheit von Ito-Aloë*. (Unterscheidung der Kap-Aloë von Barbados-Aloë). 10 ccm einer wässrigen Aloëlösung 1:1000 werden mit einem Tropfen einer Kupfersulfat-

1. Ber. d. D. chem. Ges. 1904, 4698.

2. Chem.-Ztg. 1905, 1286.

3. Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1905, 158.

lösung 1:20 versetzt, worauf die Lösung eine intensive Gelbfärbung annimmt, die nach Zusatz einer Spur Kochsalz und von einigen Tropfen Weingeist nicht in Rot übergehen darf. 4. *Nachweis der Abwesenheit von Nataloïn*. (Unterscheidung der Kap-Aloë von Natal-Aloë). Breitete man eine gelbe Lösung — aus einer kleinen Menge Aloë und konzentrierter Schwefelsäure hergestellt — in einer Porzellanschale aus, und läßt eine Spur rauchender Salpetersäure hinzutreten, so färbt sich die Lösung nicht grün. 5. *Antrachinon-Reaktion*. (Bildung von Chrysaminsäure). 1 g Aloë wird in einer Porzellanschale mit 20 ccm konzentrierter Salpetersäure übergossen; das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt und die entstandene Lösung zwei Stunden lang unter Ersatz der verdampfenden Salpetersäure weiter erhitzt. Der eingetrocknete Rückstand, mit Wasser versetzt, hinterlasse ein braunes Pulver, das sich in ammoniakhaltigem Wasser mit violetter Farbe löse. 5. *Quantitative Bestimmung der wirksamen Bestandteile*. 5 g Aloë werden in einem Kolben von 50 ccm Inhalt zwei Stunden hindurch mit 5 ccm Methylalkohol mazeriert. Alsdann erhitzt man auf 50–60°, fügt allmählich unter Umschütteln 30 ccm Chloroform hinzu und überläßt das Ganze eine halbe Stunde lang der Ruhe. Man filtriert darauf die gelbgefärbte Chloroformlösung vom abgeschiedenen Harze durch ein Faltenfilter in einen Erlenmeyerschen Kolben und destilliert das Chloroform ab. Mit dem abdestillierten Chloroform wiederholt man obigen Vorgang noch viermal. Der Gesamtrückstand sei gelbgefärbt und betrage bei 100° im Kolben getrocknet, nicht weniger als 4 g.

*Die Wertbestimmung von Aloë*; von J. van Itallie<sup>1</sup>. Verf. hat nach der von Tschirch und Hoffbauer (s. oben) angegebenen Methode einige Aloësorten untersucht und kam zu folgenden Ergebnissen: Was die Methode selbst betrifft, so ist es bei einigen Aloësorten nicht leicht, zu übereinstimmenden Resultaten zu gelangen. Das aus Chloroform abgeschiedene Harz schließt in Chloroform lösliche Bestandteile ein, wodurch also die Ausbeute verringert wird. Auch schied sich das so erhaltene Gemenge von Harz und nicht harzigen Bestandteilen bei einem Muster von Kapaloë nicht in fester Form ab, es blieb flüssig und so vollzog sich die Trennung zwischen Lösung und Abscheidung nicht immer leicht. Endlich empfiehlt es sich nicht, das Verfahren mit dem abdestillierten Chloroform zu wiederholen, man soll, um vergleichbare Resultate zu erhalten, stets neues Chloroform verwenden, weil das abdestillierte Chloroform Methylalkohol enthält und die Löslichkeit der Aloëbestandteile u. a. von der Anwesenheit von Methylalkohol abhängig ist. Durch reines Chloroform wird nur wenig aus der Aloë aufgenommen, so wurden beispielsweise bei der Extraktion einer Sorte Curaçaoaloë im Soxhletapparat während drei Stunden von Chloroform 1,2 %, durch Äther 1,5 % aufgenommen. Verf. geht demnach bei der Bestimmung folgenderweise zu Werke: Er erwärmt in einem

Kölbchen von 50 ccm Inhalt 5 ccm Methylalkohol mit 5 g Aloëpulver (wodurch die Zeit wesentlich abgekürzt wird), sodaß eine homogene Flüssigkeit entsteht, vermischt diese, wenn sie bis auf etwa 60° abgekühlt ist, allmählich und unter anhaltendem Schütteln mit 30 ccm Chloroform und schüttelt kräftig fünf Minuten lang. Das nicht gelöste Harz hat sich dann größtenteils an den Wänden des Kölbchens festgesetzt, sodaß nach einiger Zeit die Chloroformlösung klar abgegossen werden kann. (Setzt man das Kölbchen in kaltes Wasser, so kann auch hier die Zeit wieder abgekürzt werden.) Das Kölbchen wird nun auf dem Wasserbade vom Chloroform befreit, der Rest wieder in 5 ccm Methylalkohol gelöst, mit Chloroform behandelt u. s. w. wie vorhin. Nach dreimaliger Wiederholung des Verfahrens ist das abgeschiedene Harz nicht mehr klebrig, sondern meist pulverig abgeschieden. Die vereinigten Chloroformlösungen werden durch Destillation vom Chloroform befreit, der zurückbleibende Rest wird bei 100° getrocknet. Die gelb gefärbten Reste der verschiedenen Muster betragen:

Kapaloë 1 . . . . .	82 %
" 2 . . . . .	56,2 "
Curaçaoaloë 1 . . . . .	86,4 "
" 2 . . . . .	88,6 "
" 8 . . . . .	78,8 "
Arubaaloë 1 . . . . .	61,04 "

als Mittel aus zwei Bestimmungen. Also auch bei der Kapaloë kann der Harzgehalt mehr als 20% betragen, während er bei Curaçaoaloë selbst unter 12% sinken kann. Er kann daher keinen Grund abgeben für die Minderwertigkeit der Curaçaoaloë. Ihre Konsistenz ist, da der Saft nur von Aloë vera erhalten wird, von der Bereitungsweise abhängig. Auch die pharmakologisch-experimentelle Untersuchung hat dargetan, daß Curaçaoaloë nicht minderwertiger ist als Kapaloë. Verf. hat alsdann noch Versuche angestellt das Aloin durch Filtration mit Bromlösung analog der Phenolbestimmung zu bestimmen. Bei reinen Aloinlösungen erhielt Verf. gute Resultate, jedoch nicht bei der Bestimmung in Aloë. Auch die gewichtsanalytische Bestimmung mittels Brom ergab keine günstige Resultate. Außerdem versuchte Verf. das Aloin durch Acetylierung mittels Essigsäureanhydrid in Pyridinlösung zu bestimmen, jedoch ohne Erfolg, da bei Aloë bei der Rücktitration der Farbumschlag des Indikators nicht wahrzunehmen war.

Bei der Untersuchung einiger seltener Aloësorten gelang es Tschirch und Hoffbauer<sup>2</sup> nur bei der Zansibaraloë nicht mit Hilfe der Schäferschen Methode (Lösen der Aloë in Wasser und Fällen des Filtrats mit Ammoniak und Chlorcalcium) das Aloin darzustellen, in diesem Falle mußte es vielmehr nach dem Pødersenschen Verfahren isoliert werden. Durch Bestimmung der Schmelzpunkte der Einzelkörper wie auch ihrer Gemische konnte festgestellt werden, daß die Aloïne aus Barbadosaloë und Curaçaoaloë identisch sind, daß dagegen diejenigen aus Zanzibaraloë, Kapaloë und Jafer-

abadaloë unter sich und von ersterem verschieden sind. Aloïnrot konnten die Verff. durch Umkristallisieren aus ätherhaltigem Pyridin reinigen. Aloïnrot enthält denselben Kern wie die Aloïne, da es mit Salpetersäure Chrysaminsäure liefert. Durch Beobachtung der Spektren konnte nachgewiesen werden, daß die bei der Klungeschen Reaktion auftretende Rotfärbung durch Aloïnrot hervorgerufen wird. Nach völliger Befreiung der Aloëlösung mit Äther, Chloroform u. s. w. von Aloïn und Oxymethylanthrachinonen und darauf folgendes fünfständiges Kochen des Rückstandes mit verdünnter Schwefelsäure konnten neue Mengen Emodin mit Äther isoliert werden. Aus der hydrolysierten Flüssigkeit konnte mit Hilfe von Phenylhydrazin ein Osazon vom Schmp. 183° C. isoliert werden. Hierdurch ist bewiesen, daß die Aloë auch Anthraglykoside enthält. Im Harz des Zanzibaraloë wurde Paracumarsäure und ein Resinotannol aufgefunden. Im Harz der Curaçaoaloë war Zimtsäure und ein Resinotannol und in dem Harz der nach dem neuen Verfahren bereiteten Barbadosaloë war ein Zimtsäureester des Aloresinotannols vorhanden. Die Oxydation des Aloresinotannols hat noch keine eindeutigen Ergebnisse geliefert.

*Bulbus Scillae* gab bei der Extraktion mit 68% ig. Weingeist zur Bereitung von Extrakt 69,16—70,36 %, Trockenextrakt, bei der Extraktion mit 90% ig. Weingeist zu Fluidextrakt 4,27—4,31 %, zur Bereitung von Tinktur mit 1 T. Wasser und 7 T. Weingeist 76,67—76,88 % und zur Bereitung von Wein mit 15% ig. Weingeist 76,77—78,08 %<sup>1</sup>.

### Linaceae.

*Eine Prüfung von Samen und Oleum Lini* auf Verfälschung durch die Samen von *Lolium temulentum* bezw. auf einen etwaigen Blausäuregehalt erscheint nicht überflüssig, nachdem sich herausgestellt hat, daß giftig wirkendes Leinöl in den Handel kommt. Nach May<sup>2</sup> läßt sich diese Giftwirkung auf Cyanwasserstoff zurückführen, der sich aus dem in den Leinsamen enthaltenen Glykosid Linamarin durch Emulsin abspaltet. Da der Gehalt an diesem Glykosid beim Keimen bedeutend zunimmt, folgert Verf., daß das fragliche Leinöl, welches toxische Wirkungen zeigte, zum Teil aus angekeimten Samen gepreßt worden ist. Nach Pieszek<sup>3</sup> kann eine Giftwirkung des Leinöls aber auch darauf zurückgeführt werden, daß der Leinsamen mit den Samen von *Lolium temulentum* vermischt gewesen war. P. hat bis zu 25% dieser Verfälschung im Samen *Lini* des Handels gefunden.

*Linin*; von J. S. Hills und W. P. Wynne<sup>4</sup>. Das Linin, welches bereits vor 50 Jahren aus *Linum catharticum* durch Behandeln mit Kalkwasser gewonnen wurde, hielt man bisher für den wirksamen Bestandteil der Pflanze. Die Verfasser haben unter

1. Helfenb. Annal. 1904. 2. Pharm. Ztg. 1905, 82. 3. Ebenda 102.  
4. Brit and Colon. Drugg. 1905, 228.

Verarbeitung großer Mengen der getrockneten Pflanze das Linin neu dargestellt. Die Ausbeute betrug bei getrocknetem Material nur 0,13 %. Die reine Substanz schmilzt zwischen 201 und 206°, ist löslich in heißem Alkohol und kaltem Chloroform, wird aber von anderen Lösungsmitteln nur schwer gelöst. Die Elementaranalyse führte zu der Formel  $C_{23}H_{22}O_9$ ; es sind darin 4 Methoxylgruppen enthalten. Eine physiologische Wirkung auf den Organismus übt das Linin nicht aus, während sich das alkoholische Extrakt der Pflanze sehr wirksam erweist. Die Wirkung scheint einem das Linin enthaltenden Glykosid zuzukommen. Letzteren Angaben widersprach R. Kobert<sup>2</sup>. Nach seinen vor 12 Jahren ausgeführten Untersuchungen besitzt Linin abführende Wirkung.

In einer weiteren Arbeit beschäftigte sich J. S. Hills<sup>1</sup> eingehender mit den Eigenschaften des *Linins*. Die Darstellung des Linin geschah nach dem etwas modifizierten Verfahren von Schröder folgendermaßen: Die Droge wurde mit Kalkmilch 6 Stunden lang auf 80—90° erhitzt, abgeseiht und auf ein kleines Volumen eingedampft, filtriert und das Filtrat mit Salzsäure versetzt und 5 Minuten gekocht. Darauf wurde mit Äther geschüttelt, die Mischung 24 Stunden hingestellt und die nach dieser Zeit an der Grenzfläche der wässerigen und ätherischen Schicht ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert, die aus heißem Weingeist umkristallisiert wurden. Das so dargestellte Linin besitzt die Formel:  $C_{23}H_{22}O_9$ , schmilzt bei 205° und kristallisiert in langen, feinen, weißen, glänzenden Nadeln. Es ist unlöslich in Wasser, Salzsäure und Petroläther, schwer löslich in kaltem Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Benzol und Äther, beim Kochen jedoch leichter in dem letzteren löslich; auch löst es sich leicht in Chloroform. Aus allen diesen organischen Lösungsmitteln wird das Linin durch Zusatz von Petroläther gefällt. Linin löst sich leicht in Essigsäure und in heißer Natronlauge und wird aus letzterer Lösung durch Mineralsäuren gefällt. Es scheint ein Lacton zu sein. Optisch erwies sich Linin als inaktiv, es addiert Brom in Chloroformlösung nicht, wohl aber in Essigsäurelösung. Es wird nicht gefällt durch alkoholische Gerbsäure, Bleiacetat oder Bleiessig. Acetylierungs- und Benzoylierungsversuche gaben negatives Resultat. Nach der Zeiselschen Methode konnten 4 Methoxylgruppen nachgewiesen werden. Durch Oxydation mit Salpetersäure oder mit alkalischer Permanganatlösung wird Oxalsäure gebildet. Linin ähnelt sehr den von Podwyssotski dargestellten Pikropodophyllin, ist jedoch nicht damit identisch, da der Schmelzpunkt einer Mischung beider Körper niedriger liegt als die Schmelzpunkte der beiden Bestandteile für sich allein.

#### Loganiaceae.

##### *Über das Fett aus den Samen von Strychnos Nux vomica;*

1. Pharm. Journ. 1905, 401 u. 436; d. Pharm. Centralh. 1905, 966.
2. Pharm. Ztg. 1905, 870.

von F. Harvey und J. M. Wilkie<sup>1</sup>. Verff. haben das durch Ausziehen der Strychnossamen mit Äther gewonnene Fett untersucht mit folgenden Ergebnissen: Die aus verschiedenen Samen gewonnenen Fette sind in ihrer Konsistenz nicht immer gleichartig. In geschmolzenem Zustande sind sie schwach fluoreszierend, von gelblich brauner Farbe, unangenehm, aber nicht bitter schmeckend. Ein hoher Gehalt an unverseifbaren Substanzen ist dem Strychnosfett eigentümlich, die Menge der freien Fettsäuren (als Ölsäure berechnet) schwankte bei den untersuchten Proben zwischen 6,9—56,7%. Das Unverseifbare ist eine gelbe, wachsartige Masse, die in ihrem Äußeren dem wasserfreien Wollfett sehr ähnlich ist. Es gelang nicht, diese Körper zu kristallisieren. Die festen Fettsäuren zeigten nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmp. 69,5°. Im übrigen sind die Ergebnisse aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

	I.	II.	III.
Spezifisches Gewicht bei 15,5° . . . . .	0,8638	—	—
Schmelzpunkt . . . . .	—	{ bei 29° weich werdend bei 31,2° klar geschm.	
Jodzahl . . . . .	79,3	73,8	—
Hehnerzahl . . . . .	—	95,2	—
Freie Fettsäuren (gewichtsanalytisch) . . . . .	59,4	—	—
Freie Fettsäuren (als Ölsäure durch Titration) . . . . .	56,7	6,9	85,4
Säurezahl . . . . .	112,6	18,7	70,8
Esterzahl . . . . .	58,0	155,2	—
Verseifungszahl . . . . .	170,6	168,9	—
Glycerin . . . . .	—	8,8 %	—
Reichert-Wollnysche Zahl . . . . .	1,38	0,70	—
Lösliche Fettsäuren als KOH in Millig. auf 1,0 g . . . . .	5,31	2,4	—
Ohne vorherige Isolierung der Fettsäuren:			
Acetylsäurezahl . . . . .	167,11	—	—
Scheinbare Acetylzahl . . . . .	16,99	—	—
Acetylverseifungszahl . . . . .	184,10	—	—
Wahre Acetylzahl . . . . .	11,68	—	—
Feste Fettsäuren . . . . .	—	24,2	—
Prozent flüssige Fettsäuren . . . . .	—	58,4	—
Jodzahl der flüssigen Fettsäuren . . . . .	96,2	94,0	—
Mittleres Molekulargewicht derselben . . . . .		281,0	—
Mittleres Molek.-Gew. d. gemischten Fettsäuren . . . . .	—	281,2	—
Unverseifbare Substanz . . . . .	12,4	12,0	—
Jodzahl derselben . . . . .	112,9	89,1	—
Acetylzahl derselben . . . . .	—	105,9	—
Spezif. Drehung ders. in Chloroformlösung . . . . .	—	+ 39°	—

Das fette Öl der Samen von *Strychnos nux vomica* wurde auch von A. Schröder<sup>2</sup> untersucht. Das Öl, welches zu 4,2 % aus den Samen erhalten wurde, war von tiefgrüner Farbe, fluoreszierte stark und schmeckte äußerst bitter. Bei gewöhnlicher Temperatur waren feste Glyzeride ausgeschieden, erst bei 28° trat vollständiges Schmelzen desselben ein. Das spez. Gewicht betrug bei 20° 0,8826. Die Verseifungszahl fand Verf. zu 159,65, Jodzahl = 64,2, Reichert-Meißsche Zahl = 1,71, Hehnersche Zahl = 94,86, Glycerin 13,03 %, Unverseifbares 1,44 %. Die quantitative Zusammensetzung fand Verf. zu 2,6 % Olein, 95,96 % Laurin und 1,44 % Unverseifbares.

1. Journ. Soc. Chem. Industry 1905, 718.

2. Arch. d. Pharm. 1905, 638..

*Über Curarin und Curaril* Das von Boehm<sup>1</sup> aus Calabassen-curare zuerst dargestellte Curarin bezeichneten P. Bergell und Fr. Levy<sup>2</sup> als noch nicht chemisch rein. Boehm<sup>3</sup> bezeichnete sein Präparat als ein jedenfalls klinisch zuverlässiges Präparat und unterzog das Curaril von Bergell und Levy einer Kritik und bezeichnete die als Curaril I angegebene Lösung als eine filtrierte 0,5%ige Lösung eines nicht einmal stark wirkenden Calabassen-curare. Hiergegen nehmen Bergell und Levy<sup>4</sup> noch einmal Stellung, indem sie wohl das große Verdienst von Boehm anerkennen, das bisher wirksamste Präparat hergestellt zu haben, aber auch jetzt noch verneinen, daß das Boehmsche Curarin als chemisch reines Curarin isoliert worden sei und für sich die Tatsache in Anspruch nehmen, daß eine gebrauchsfertige Lösung mit angegebenem Wirkungswert für den Arzt bisher noch nicht existiert habe; ein solches auf Tiereinheit und nicht bloß auf Substanzmenge dosiertes Präparat sei ihr Curaril.

### Lycopodiaceae.

*Der Gehalt des Lycopodiums an Stärke und Pollenkörnern*, der, wenn er geringe Mengen übersteigt, als Fälschung betrachtet zu werden pflegt, wird nach Caesar & Loretz's Ansicht vielfach zu ängstlich verfolgt. Hinsichtlich der mineralischen Bestandteile gibt das D. A.-B. IV durch Bestimmung des Aschegehalts eine Grenze, in bezug auf Stärke und Pollenkörner tut es das nicht, im Gegenteil, da es nur Bruchteile von Stengeln und Blättern zuläßt, schließt es das Vorhandensein anderer sporadisch vorkommender Körper aus. In diesem Punkte ist das Arzneibuch verbesserungsbedürftig, da diese letzteren Fremdkörper in sehr geringer Menge wohl immer vorkommen werden. Wenn das D. A.-B. IV bis 5 % mineralische Beimengungen zuläßt (reines Lycopodium hat noch nicht 1 % Asche!), dann dürfte ein Lycopodium, welches z. B. knapp 2 % Asche hinterließ, aber vereinzelte Stärke- und Pollenkörner enthielt, eigentlich nicht zu beanstanden sein. Ein Mittel, welches das Hineinstäuben von Pollenkörnern von den Tannenbäumen oder von Stärkekörnern durch stärkehaltigen Samen in der Nachbarschaft der Lycopodiumpflanze wachsender Pflanzen verhindert, gibt es nicht, so lange man Lycopodium von wildwachsenden Pflanzen sammelt. Übrigens legen sich häufig 3—4 Lycopodiumkörner so zusammen, daß sie dann mehr oder weniger große Ähnlichkeit mit Pinus-Pollenkörnern haben, wodurch sie leicht damit verwechselt werden.

*Surrogate für Lycopodium*; von L. van Itallie<sup>5</sup>. Verf. machte auf zwei Surrogate aufmerksam, die mehr oder weniger sich zur Verfälschung von Lycopodium eignen. Das eine war ein

1. Dieser Bericht 1887, 415.

2. Therap. d. Gegenw. 1904, 896.

3. Ebenda 1904, No. 2.

4. Ebenda 1905, No. 1.

5. Caesar u. Loretz, Halle, Geschäftsber. 1905, Sept.

6. Pharm. Weekbl. 1905, No. 9.

feines, gelbes Pulver, durchaus von der Farbe des Lycopodiums, das an den Fingern haftet und von Wasser schwer benetzt wird. Mit bloßem Auge war dasselbe von Lycopodium nicht zu unterscheiden; unter dem Mikroskope schien es aus eckigen, farblosen oder hellgelben Stückchen zu bestehen, die einen schwach harzigen Geruch hatten und mit stark rauchender Flamme unter Hinterlassen einer geringen Menge brauner Asche verbrannten. Die chemische Untersuchung ergab fein gepulverten Bernstein. Das zweite Surrogat besteht aus einem feinen braunen Pulver, das für sich allein nicht für Lycopodium ausgegeben werden kann, wohl aber sich zu Verfälschungen benutzen läßt. Unter dem Mikroskope zeigten sich nur organisierte Elemente: Steinzellen mit mäßig verdickten Wänden und deutlichen Tüpfelkanälen, auch zu größeren Gruppen vereinigt und mit einer braunen Inhaltsmasse, ferner farbloses Parenchymgewebe und Korkzellen mit braunem Inhalt, einzelne Fragmente von Bastfasern. Stärkemehl, Kristalle und Fragmente von Gefäßen fehlten. Es scheint also ein fein gemahlenes Bastpulver zu sein.

### Magnoliaceae.

Zur Kenntnis der Cotorinden lieferte O. Hesse<sup>1</sup> Beiträge, indem er auf das Vorkommen einer neuen Cotorinde aufmerksam machte, die er näher studiert hat. Die Rinde entstammt dem Distrikt Reyes-Riveralta in Bolivien, dem Stammlande der echten Cotorinde, enthält aber im Gegensatz zu dieser keine Spur von Cotoin. Im übrigen ist sie der echten Rinde äußerlich nicht unähnlich, so daß den Sammlern große Aufmerksamkeit anzuempfehlen ist. Die botanische Abstammung teilte Verf. leider nicht mit. Die Rinde riecht angenehm aromatisch und enthält Benzoessäure in Form ihres Methylesters. Daneben wurde ein neuer Körper, das *Cotellin*, gefunden, welcher in vierseitigen Doppelpyramiden kristallisiert und der Zusammensetzung  $C_{20}H_{24}O_6$  entspricht. Es schmilzt bei  $169^\circ$ , ist geschmacklos, löst sich in heißem Alkohol, Aceton und Eisessig, nicht in Wasser.

Zum qualitativen Nachweis von Cotoin in der Cotorinde empfehlen Caesar und Loretz<sup>2</sup> folgende Methode: 10 g Rindenpulver werden mit 100 g Äther in einer Arzneiflasche von 200 ccm Inhalt bei einstündiger Mazeration öfters durchgeschüttelt, darauf der Äther in einen Erlenmeyerkolben von 250 g Inhalt abfiltriert, diesem 50 g Wasser zugesetzt und der Äther völlig abdestilliert. Nach dem Erkalten des Kolbeninhaltes wird derselbe mit 30 g Petroläther durchgeschüttelt, das Gemisch in einen Scheidetrichter gebracht (ohne auf das an der Kolbenwandung sich abscheidende Harz Rücksicht zu nehmen), die wässrige Schicht in eine Porzellanschale filtriert und im Wasserbade abgedampft. Der Rückstand, in etwas Eisessig gelöst, muß auf Zusatz von 1 Tropfen rauchender Salpetersäure sich blutrot färben.

1. Journ. f. prakt. Chem. 1905, No. 17; d. Pharm. Ztg. 1905, 845.

2. Caesar u. Loretz, Halle, Geschäftsber. 1905, Sept.



**Malvaceae.**

Eine neue Spezies von *Gossypium* entdeckte A. L. Jones<sup>1</sup> in der Sierra Leone (West-Guinea). Dieser Baumwollstrauch soll gegenüber den nordamerikanischen und brasilianischen Spezies, die nur ein- bis zweijährige Ernte gestatten, solche durch sieben Jahre ermöglichen, ohne daß Erneuerung der Pflanzung notwendig wäre. Gawalowski vermutet, daß hier eine Spielart von »*Gossypium Barbadense*« vorliegt. Jones behauptete, daß die Pili dieser Baumwollsorte jenen der nordamerikanischen Varietäten gleichwertig seien. Jedenfalls verdient diese angeblich neue Baumwolle seitens der Verbandstofffabrikanten Beachtung.

Über die Samen von *Gossypium herbaceum* berichtete M. Winkel<sup>2</sup>. Die Kotyledonen färben sich mit konzentrierter Salzsäure hellgrün, die Sekretbehälter an ihrem Innenrande dunkelgrün; verdünnte Salzsäure färbt nur die Sekreträume grün. Vanillin-Salzsäure gibt auf den ganzen Querschnitt gleichmäßig schwache Violettfärbung. Auf Zusatz von Phloroglucinsalzsäure tritt ebenfalls eine violette Färbung ein, jedoch nur am Rande der Sekreträume. Verf. führt diese Reaktion auf das Vorhandensein von *Gossypol* zurück, welches auch die Ursache der Rotfärbung von Baumwollensamenöl mit Schwefelsäure (spez. Gewicht 1,76) nach Schädler bewirken soll. Zur Unterscheidung der Futtermittel läßt sich die Phloroglucinsalzsäurereaktion verwenden. Bringt man auf einen Objektträger Baumwollensamenpulver mit einigen Kristallen Phloroglucin und einem Tropfen Salzsäure zusammen, so färbt sich das Pulver schön grün und einzelne wenige Zellen intensiv violett.

**Melanthaceae.**

Die Alkaloide von *Zygadenus venenosus*. H. B. Slade<sup>3</sup> hat die Zwiebel der Pflanze einer chemischen und physiologischen Untersuchung unterzogen und hat in ihr drei verschiedene Alkaloide aufgefunden. In dem ätherischen Auszug erhielt er feine Kristallbüschel, die sich als Sabadin erwiesen, in dem alkalisch-ätherischen Auszug konnte er Sabadinin und endlich aus dem weinsauren Auszug Veratralbin isolieren. Letzteres ist vielleicht auch ein Zersetzungsprodukt des Protoveratrin, welches Salzberger zuerst aus *Veratrum album* darstellte. Seine toxische Wirkung ist eine ziemlich beträchtliche; ein Milligramm tötet nach zwei Minuten einen Frosch. Das Sabadin ist kristallinisch, Sabadinin und Veratralbin amorph. Die Identität der gefundenen Alkaloide leitete Verf. von ihren charakteristischen Farbenreaktionen her, Elementaranalysen fehlen.

---

1. Pharm. Post 1905, No. 8; d. Pharm. Ztg. 1905, 198.      2. Apoth.-Ztg. 1905, 211.      3. Amer. Journ. Pharm. 1905, 262; d. Pharm. Ztg. 1905, 638.

**Menispermaceae.**

Als Fälschung der Colombowurzel wurde dem Museum der Britischen Pharmazeutischen Gesellschaft von Alcock eine Probe übergeben, die bei der Veraschung 16% Rückstand ergab. Wardleworth glaubte als Stammpflanze diese Droge *Tinospora Bakis* ansprechen zu können, von der die Wurzel sehr häufig auf dem Markt von Senegal in den Handel kommt. Nach Holmes, der sich dabei auf die Charakteristik der *Tinospora Bakis*, wie sie von E. Heckel in den Annales des l'Institut Colonial de Marseille 1895, 51, gegeben wurde, stützt, und Perrédès soll jedoch die Droge aus den oberirdischen holzigen Teilen der Wurzel von *Jateorrhiza Colombo*, d. h. der Stammpflanze der echten Colombowurzel, bestehen<sup>1</sup>.

**Mimosaceae.**

*Falsche Calabarbohnen*; von C. Hartwich<sup>2</sup>. Die Samen, welche von E. H. Worlée & Co., Hamburg, eingesandt wurden, waren dunkel rotbraun, bis 7 cm lang, bis 5 cm breit, bis 1,1 cm dick, also ziemlich flach, am Rande zugeschärft, der Umriß oval bis rundlich dreieckig. Am einen Ende war der Funikulus als ansehnliche Narbe deutlich zu erkennen, daneben die Mikropyle als feine Vertiefung. Wenn der Same gerundet dreieckig ist, so liegt die Mikropyle gegen eine der kurzen Seiten des Dreiecks. Auf der anderen Seite, vom Funikulus ausgehend, verlief in der längsten Seite des Dreiecks, die sich als seine Basis darstellen würde, die Kapsel bis nahe zur Spitze des Samens, wo die Chalaza sich meist als dunkler Fleck abhob. Hier teilte sich das Gefäßbündel, und seine Zweige verliefen durch die Samenschale schief rückwärts wieder gegen den Funikulus, wie bei der Kakaobohne und der Mandel. Man hat die Form des flachen Samens mit der einer Teichmuschel (*Anodonta*) verglichen, und dieser Vergleich ist ganz zutreffend. Die Samenschale umschloß den Embryo mit flach aufeinander liegenden Kotyledonen. Schinz bestimmte den Samen als den der *Pentaclethra macrophylla* Benth. Die Stammpflanze ist ein Baum mit reich gefiederten Blättern und gelblich-weißen Blüten, die in Rispen, seltener in Ähren stehen. Die Früchte sind 60—80 cm lange, 8—10 cm breite Hülsen, die 8—10 Samen enthalten. Die holzigen Klappen der Hülsen rollen sich bei der Reife plötzlich zurück, wodurch die Samen mitunter weit fortgeschleudert werden. Die Heimat des Baumes ist das ganze tropische Afrika, wo er besonders in der Küstenregion angetroffen wird. Bei den Eingeborenen heißen die Samen »Opochala, Owala und Orvala«. Zerkleinert und geröstet liefern sie mit den Samen der *Irvingia gabonensis* Bailon (*Simarubaceae*) und der *Fegimadura africana* Pierre (*Anacardiaceae*) das O'Dikabrot der Neger. Ihr großer Wert be-

1. Pharm. Journ. 1904, 892; d. Pharm. Centralh. 1905, 670.

2. Schweiz. Wechschr. f. Chem. u. Pharm. 1905, 441.

ruht auf dem reichen Gehalt an fettem Öle, von dem 45,18 % gefunden wurde; es soll dem Arachisöl ähnlich sein und sich durch den hohen Schmelzpunkt der Fettsäuren auszeichnen. Ebenfalls hoch ist der Gehalt an Eiweißstoffen, er wird zu 30,5 % angegeben. Es ist nicht das erste Mal, daß solche Samen, die den Calabarbohnen so unähnlich wie möglich sehen und mit ihnen nur die Abstammung aus der Familie der Leguminosen gemeinsam haben, unter diesem Namen nach Europa kommen. Der Grund für diese nicht selten vorkommende Verwechslung scheint der zu sein, daß die Calabarbohnen und eine Anzahl anderer großer Samen in Westafrika den Namen »Garbee« führen. Im allgemeinen heißen diese fremden Samen sonst mehrfach: »Calibohnen«.

### Myristicaceae.

*Über die optische Aktivität der Macis*; von Utz<sup>1</sup>. Verf. fand, daß wässrige Auszüge des vorher mit Petroläther von ätherischem Öl und Fett befreiten Macispulvers das polarisierte Licht nach rechts drehen. Zwölf Proben Macis ergaben Drehungen von + 1° bis + 2,4° (26,048 g Macis : 100 ccm). Es kommen aber anscheinend zuckerreichere Macisorten im Handel vor, da von anderen Autoren bedeutend höhere Zahlen gefunden wurden, andererseits kommen nach Spaeth auch Macis vor, deren wässrige Auszüge keine Rechtsdrehung zeigen.

*Verfälschte Macis*. Die in letzter Zeit mit sogen. Bombay-Macis (von *Myristica Malabarica*) verfälschte Macis kann nach Pritchard<sup>2</sup> daran erkannt werden, daß die Bombay-Macis etwas längere und schmalere Stücke wie gewöhnliche Macis bildet und eine dunkelrote Farbe besitzt; als Gewürz ist sie bekanntlich fast wertlos. In ganzen Stücken ist sie durch Form und Farbe von echter Macis (Banda-Macis) leicht zu unterscheiden. In Pulverform ist die Bombay-Macis zu erkennen, wenn man sie mit 1%iger Natronlauge übergießt, worauf eine deutliche Rotfärbung auftritt, nicht aber bei echter Macis. Die Lauge darf jedoch nicht stärker als 1%ig sein, da mit stärkerer Lauge (5%ig und stärker) auch bei echter Macis eine rötliche Färbung hervortritt.

### Myrtaceae.

*Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes in Cortex Granati* empfehlen Caesar u. Loretz<sup>3</sup> folgende Methoden: a) titrimetrisch: 7 g lufttrockenes Rindenpulver (mittelfein) und 70 g Äther werden in einer Arzneiflasche von 150 g Inhalt nach kräftigem Umschütteln mit 5 g Liq. Natrii caustici (15%ig) versetzt und bei halbstündiger Mazeration des öfteren kräftig durchgeschüttelt, dann wird

1. Apoth.-Ztg. 1905, 971.  
Centralh. 1905, 804.

2. Chem. and Drugg. 1905, 25; d. Pharm.  
3. Caesar u. Loretz, Halle, Geschäftsber. 1905, Sept.

von dem Äther soviel als möglich durch ein Bäschchen fettfreier Watte rasch in eine Arzneiflasche gegossen, die noch trübe Flüssigkeit mit 5—10 Tropfen Wasser kräftig durchschüttelt und der Ruhe überlassen. Nach eingetretener völliger Klärung werden 50 g (entsprechend 5 g Rinde) in eine zuvor sehr sorgfältig mit Salzsäure, dann mit Wasser gereinigte Arzneiflasche von 150 g Inhalt klar abgegossen, mit 30 g destilliertem Wasser und einigen Tropfen Jodeosinlösung versetzt und mit  $\frac{1}{10}$ -N.-Salzsäure bis zur eben beginnenden Farblosigkeit titriert (der Zusatz der Säure hat in kleinen Mengen und nach jedesmaliger kräftiger Durchschüttelung zu geschehen). Jeder verbrauchte Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$ -N.-Salzsäure bindet 0,01475 g Granatalkaloide (Pelletierin, Isopelletierin, Pseudopelletierin, Methylpelletierin). Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$ -N.-Salzsäure mit 0,01475 g multipliziert, ergibt die Alkaloïdmenge in 5 g lufttrockener Rinde, diese Zahl mit 20 multipliziert den Prozentgehalt. b) gravimetrisch: Die wie bei a) erhaltenen 50 g klaren Ätherauszuges (entsprechend 5 g Rinde) werden nacheinander mit 20—10—10 ccm 1%iger Salzsäure in einem Schütteltrichter ausgeschüttelt, die filtrierten und vereinigten sauren Ausschüttelungen werden in einem Schütteltrichter mit Natronlauge eben alkalisch gemacht und nacheinander mit 20—10—10 ccm Chloroform kräftig ausgeschüttelt, die einzelnen Partien Chloroform in ein genau tariertes Erlenmeyerkölbchen filtriert, Filtrat mit 5 Tropfen Salzsäure geschüttelt, das Chloroform abdestilliert (oder wenn man es nicht auffangen will, abgedunstet), der Rückstand zunächst bei gelinder Wärme (70—80° C.) im Trockenschrank, dann im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Die gefundene Menge ist das Gewicht der salzsauren Alkaloïde in 5 g lufttrockener Rinde. Je 184 Teile derselben entsprechen 147,5 Teilen reiner Alkaloïde.

*Mallet Bark* ist nach Holmes<sup>1</sup> die Rinde von *Eucalyptus occidentalis* Endl., welche seit einigen Jahren in großer Menge als Gerbmateriel auf den Markt kommt. Im letzten Jahre sollen allein 50000 tons gesammelt worden sein. Die Rinde ist gerollt, einige Zoll lang, außen dunkel grünlichbraun und hellbraun auf dem Bruche. Der Bruch ist kurzfasrig, der Geschmack adstringierend. Das dünne Periderm schält sich leicht ab, es ist oftmals von kleinen niedergedrückten Warzen bedeckt, die in der Mitte durchbohrt sind und von Insekten herzurühren scheinen. Die Rinde ist meist bis zu 5—6 mm dick und stammt von verhältnismäßig jungen Ästen. Es kommen als »Mallet Bark« auch noch Rinden von anderen Eukalyptusarten in den Handel, die sich durch das nicht so leicht abschälbare Periderm und dunklere Farbe unterscheiden. Die Rinde enthält 40—50, ja sogar 54,5 % Gerbstoff und dürfte daher, wenn sie zu annehmbaren Preisen geliefert wird, ein bemerkenswertes Gerbmateriel abgeben.

1. Pharm. Journ. 1905, 141; d. Pharm. Centralh. 1905, 837.

## Nymphaeaceae.

Die Farbstoffe der *Saracenia purpurea* haben Meyer und Gies<sup>1</sup> untersucht. Mit Alkohol lassen sich drei Farbstoffe ausziehen: Chlorophyll, dann ein purpurroter Alkaverdin und ein braunschwarzer, der wiederum durch absoluten Alkohol gefällt werden kann. Alkaverdin ist in saurer Lösung rosenrot, in neutraler purpurrot und in alkalischer Lösung grün. Wässrige Lösungen auf dem Wasserbad erwärmt, lassen ein braunes Pulver fallen, das mit Säuren nicht mehr rot, aber mit Alkalien noch grün wird; Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nimmt dem Alkaverdin das Färbevermögen.

## Orchidaceae.

Über einen *Salepknollen*, welcher ein etwa 1,4 g schweres Steinchen enthielt, berichtete J. Hockauf<sup>2</sup>.

Die Erntebereitung der Vanille. Eine Studie hierüber gab Balland<sup>3</sup> in seinen Aufsätzen über die Gewürze der französischen Kolonien. Neben dem Produkt der Seychellen ist das von la Réunion (Bourbon) im Welthandel bevorzugt, aber auch Mexiko macht neuerdings Anstrengungen in der Vanillenkultur. Von einer Vanillenpflanze, die ein Alter von etwa 7 Jahren erreicht, gewinnt man bis zu 5 Ernten. Je nach ihrer Größe werden die sogen. Schoten 14—16 Stunden der Wasserdampfhitze ausgesetzt. Als dann legt man sie 3—4 Tage auf einem wollenen Tuche in die Sonne, worauf sie in einen luftigen Speicher kommen. Dort werden die Schoten täglich mit einem feinen Wolltuche abgerieben, endlich nach der Größe gesondert, in Paketen zu je 50 Stück abgepackt und schließlich in fest schließenden Blechbüchsen nach Frankreich versandt. Erst 30—40 Tage nach ihrer Ankunft in Europa beginnen die Schoten sich mit einem weißen kristallinischen Anflug von Vanillin zu überziehen. Aus 3—4 kg frisch geernteter Schoten erhält man 1 kg präparierte Handelsware. Es mögen noch die prozentischen Analysenwerte (nach Balland) einiger Vanillesorten folgen:

	Vanille von		
	den Comoren	Réunion	Tahiti
Wasser . . . . .	19,80	20,7	18,70
Stickstoffkörper . . . . .	5,94	5,74	4,96
Fette . . . . .	10,00	14,70	11,80
Zucker . . . . .	14,20	17,80	18,50
Ätherextrakt (Vanillin und wachsartige Stoffe) . . . . .	80,41	17,66	88,64
Rohfaser . . . . .	16,90	20,20	8,20
Asche . . . . .	2,85	8,20	4,70

## Die quantitative Bestimmung des Vanillin in der Vanille

1. Journ. de Pharm. et de Chim. 1905, XXI, 411; d. Pharm. Centralh. 1905, 669. 2. Pharm. Centralh. 1905, 83. 3. Revue internat. des falsificat. 1905, 48; d. Pharm. Centralh. 1905, 688.

empfiehlt Hanus<sup>1</sup> folgendermaßen auszuführen: Man nimmt 50 ccm der Vanillinlösung und setzt ihr das Anderthalbfache des theoretisch für die etwa zu erwartende Vanillinmenge nötigen m-Nitrobenzhydrazid (z. B. genügen für 0,1 g Vanillin 0,2 g Hydrazid), gelöst in 10 ccm heißen Wassers, hinzu. Man läßt im verstopften Kolben 24 Stunden stehen, nach welcher Zeit sich der Niederschlag quantitativ abgesetzt hat, was durch öfteres Umschütteln beschleunigt wird. Man filtriert alsdann durch einen ausgeglühten und gewogenen Gooch-Tiegel mit Asbestfilter, wäscht den Niederschlag so lange mit kaltem Wasser aus, bis ammoniakalische Silbernitratlösung im Filtrat keine Reduktion mehr erfährt, und trocknet bei 100–105° C. Hierbei beobachtet man, daß sich im Trockenschranke nach 10 Minuten der anfangs blaßgelbe Niederschlag bräunt und eine glasige Beschaffenheit annimmt, nach weiteren 15 Minuten aber erscheint er in seiner ursprünglichen Beschaffenheit wieder. Man trocknet 2 Stunden lang und wägt. Die gefundene Menge des Vanillinkondensationsproduktes rechnet man durch Multiplikation mit dem Faktor 0,4829 auf Vanillin um. Um genaue Resultate zu erhalten ist es nötig, die ungefähre Verdünnung des Vanillin von 0,05–0,15 g Vanillin auf 50 ccm Wasser innezuhalten. In der Vanille selbst, wo sich bisher der exakten Bestimmung die meisten Schwierigkeiten boten, verfährt man wie folgt: Etwa 3 g Vanille werden in kleine Stücke zerschnitten und 3 Stunden mit Äther extrahiert, wobei man nur 50 ccm desselben anwendet. Bei 60° verdunstet man die ätherische Lösung auf dem Wasserbade, löst den Rückstand in wenig Äther und filtriert durch ein kleines Filterchen in einen Erlenmeyer-Kolben. Man wäscht das Filter mit Äther aus und verdampft abermals bei 60°. Den Rückstand nimmt man nun mit 50 ccm Wasser auf und wartet, bis alles Vanillin sich auf dem Wasserbade bei 60° gelöst hat, was etwa eine Viertelstunde dauert. Die bei kräftigem Durchschütteln erhaltene Emulsion fällt man mit 0,2 g m-Nitrobenzhydrazid wie oben beschrieben. Nach der Fällung läßt man den Kolben noch eine halbe Stunde bei 60° und dann 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Bei der folgenden Filtration beseitigt man das Fett durch dreimalige Extraktion mit Petroläther, den Niederschlag behandelt man wie oben. In alkoholischen Vanilleauszügen und Extrakten verjagt man zuerst aus einer bestimmten Menge den Alkohol bei mäßiger Wärme, nimmt den Rückstand mit 50 ccm Wasser auf und behandelt ihn wie vordem erwähnt. Acetanilid, Benzoösäure, Kumin oder reduzierende Zuckerarten und Salicylsäure stören den Verlauf der Reaktion nicht. Überall, wo nicht Fettaldehyde, wie z. B. Formaldehyd, Acetaldehyd oder aromatische wie Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Piperonal die Reaktion hindern, ist das neue Verfahren anwendbar.

*Der Nachweis von Acetanilid und Cumin auf Vanille oder in Vanilleextrakt* geschieht nach L. Winton und E. M. Bai-

1. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 585.

ley<sup>1</sup> zweckmäßig wie folgt: 25 g des Vanilleauszuges werden in ein 200 ccm-Becherglas mit Marken bei 50 und 25 ccm gebracht, auf 50 ccm verdünnt und bei einer 70° nicht übersteigenden Temperatur auf 25 ccm eingedampft und dies nochmals wiederholt. Dann wird unter Rühren tropfenweise neutrale Bleiacetatlösung zugesetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht, durch ein feuchtes Filter filtriert und dreimal mit soviel heißem Wasser gewaschen, daß das Gesamtfiltrat nicht mehr als 50 ccm beträgt. Das abgekühlte Filtrat wird einmal mit 20 ccm und dreimal mit je 15 ccm Äther geschüttelt. Die vereinigten Ätherextrakte werden dann einmal mit 10 ccm und 3—4mal mit je 5 ccm 2%ig. Ammoniak geschüttelt und die vereinigten Ammoniaklösungen für die Vanillinbestimmungen beiseite gestellt. Die ätherische Lösung wird bei Zimmertemperatur verdunsten gelassen, im Exsikkator getrocknet und gewogen. Der Rückstand wird 2—3mal 15 Minuten lang mit je 15 ccm Petroläther (Siedep. 30—40°) gerührt und die Flüssigkeit in ein Becherglas klar abgegossen. Das in Petroläther Unlösliche wird an der Luft und dann im Exsikkator getrocknet. Das Gewicht desselben wird von dem des Ätherextraktes abgezogen und so der Gehalt an Cumarin ermittelt. Ist der in Petroläther unlösliche Rückstand Acetanilid, so muß er dessen Identitätsreaktionen geben und bei 113—114° schmelzen. Das Petrolätherextrakt muß, wenn es reines Cumarin ist, bei ca. 67° schmelzen.

#### Orobanchaceae.

Über das Vorkommen von Emulsin in *Lathraea squammaria*; von Th. Bondony<sup>2</sup>. *Lathraea squammaria*, eine auf Baumwurzeln parasitisch lebende Pflanze, enthält ein lösliches Ferment, welches Amygdalin zersetzt, also Emulsin ist oder diesem sehr nahe steht.

#### Palmae.

*Raphia Ruffia*, eine wachsliefernde Palme; von Henri Jumelle<sup>3</sup>. Die nach Abtrennung des Raphiabastes verbleibenden Blattreste liefern, wenn sie getrocknet und dann in großen Tüchern geklopft werden, ein gelb bis braun gefärbtes, leicht zerbrechliches und pulverisierbares Wachs, welches in Chloroform, Äther, Petroläther, absolutem Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Aceton gar nicht oder nur sehr schwer löslich ist, sich in siedendem Alkohol aber löst und beim Erkalten der Lösung als weiße Masse von der Konsistenz des Schweinefettes wieder abscheidet. Beim Trocknen wird diese weiße, weiche Masse körnig und zerreiblich und nimmt beim Schmelzen wieder eine braune Farbe an: ihr Schmelzpunkt liegt bei 82°, die Dichte beträgt etwa 0,950. Beim Annähern an

1. Journ. Amer. Chem. Soc. 27, 719; d. Chem. Centralbl. 1905, II, 518.

2. Soc. biolog. Bd. 58, 936; d. Biochem. Centralbl. 1905.

3. Compt. rendus 141, 1251—52.

eine Flamme schmilzt das Wachs, ohne sich zu entzünden. Der geschmolzene Anteil des Waxes läßt sich schwer kneten.

### Pangiaceae.

Über den Cyanwasserstoffgehalt von *Gynocardia*-Samen; von M. Greshoff<sup>1</sup>. Der beste Beweis, daß die Chaulmoogra einen intensiv giftigen Bestandteil enthalten, ist der, daß die Indier die drei genannten Pflanzen schon seit langer Zeit als fischbetäubende Mittel anwandten. Verf. erhielt ein kleines Muster des Samens von *Gynocardia* durch Vermittelung des Indian-Museums zu Kalkutta aus Sylhet, Assam. Beim Durchschneiden, noch mehr beim Zerstoßen der Samen wurden die, dem Cyanwasserstoff eigenen Beklemmungen in Hals und Brust verspürt. Die zerstoßenen Samen wurden mit Petroleumäther vom fetten Öl befreit, welches 40 % betrug. Der Preßkuchen, der vorsichtigen Destillation unterworfen, lieferte 0,92 % Cyanwasserstoff. Dann wurden 10 Samen im Gewicht von 21,1 g, bestehend aus 3,9 g (= 18,5 %) einer brüchigen, silbergrauen Samenschale und 17,2 g (= 81,5 %) eines hornartig eingetrockneten, hellbraunen Kerns, unter Wasser fein geschnitten und gestoßen, im geschlossenen Gefäße 24 Stunden digeriert und destilliert, das Destillat enthielt 0,98 % Cyanwasserstoff. Benzaldehyd und Aceton konnten nicht nachgewiesen werden. Weiterhin gelang es, aus den *Gynocardia*-Samen ein bei der Hydrolyse sehr leicht Cyanwasserstoff abspaltendes kristallinisches Glykosid zu isolieren.

Die Bestandteile der Samen von *Hydnocarpus Wightiana* und *anthelmintica* haben Power und Barrowcliff<sup>2</sup> untersucht und gefunden, daß das ausgepreßte Öl dieser Samen sehr große Ähnlichkeit hat mit dem Chaulmoogra-Öl, das nach früheren Untersuchungen derselben Autoren von Taraktogenos Ihurzii stammt. Alle 3 Öle enthalten Chaulmoogra-Säure ( $C_{18}H_{32}O_2$ ), und die beiden *Hydnocarpus*-Öle enthalten außerdem noch eine homologe Säure von der Formel:  $C_{16}H_{28}O_2$ , welche die Verff. *Hydnocarpus*-Säure nennen. Die Samen von *Gynocardia odorata* enthalten weder Chaulmoogra- noch *Hydnocarpus*-Säure, ihr Öl besteht vielmehr der Hauptsache nach aus den Glyzeriden der Linol- und Linolen-Säure.

### Papaveraceae.

Über die Chemie der *Bocconia cordata* haben J. O. Schlotterbeck und Walter H. Blome<sup>3</sup> Untersuchungen ausgeführt. Sie fanden in der Wurzel dieser ursprünglich in Japan einheimischen, aber auch in Amerika gut gedeihenden Pflanze Protopin,  $\beta$ -Homochelidonin, Chelerythrin, Sanguinarin und ein bei 100° schmelzendes,

1. Pharm. Weekbl. 1905, 102. 2. Pharm. Journ. 1905, 856; d. Pharm. Centralh. 1906, 13. 3. Pharm. Review 1905, 310.



nicht näher charakterisiertes Alkaloid. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich hauptsächlich mit dem  $\beta$ -Homochelidonin.

Eine *Monographie des Opiums* schrieb W. Harries<sup>1</sup>.

*Zur Gewinnung des Opiums*; von O. Linde<sup>2</sup>. Verf. ist der Ansicht, daß es sehr wohl möglich ist, in Deutschland Opium vorteilhaft zu produzieren. In manchen Gegenden Deutschlands wird jetzt schon Mohn in großem Maßstab angebaut und zwar der Samen wegen. Der Ertrag aus diesen reicht zur Deckung der Unkosten aus und bringt außerdem den Anbauern noch guten Gewinn. Wenn die Mohnköpfe zu gleicher Zeit zur Opiumgewinnung benutzt werden, so handelt es sich nur darum, durch Verkauf des gewonnenen Opiums mehr herauszuschlagen, als die Unkosten für die Sammlung des Milchsafte und Fertigstellung des Opiums betragen.

*Über die Mohnkultur und die Produktion von Opium in den Vereinigten Staaten* berichtete O. Richtmann<sup>3</sup>. Seit dem Jahre 1788 wird in den Vereinigten Staaten die Kultur des Mohns betrieben, Kenner haben aber von jeher die Möglichkeit einer Rentabilität bezweifelt. Über die Menge des produzierten Opiums sind irgend welche Angaben nicht vorhanden. Es wurden Morphiumgehalte von 6—15% erzielt.

*Die Kultur der Mohnpflanze und die Opiumgewinnung in Deutsch-Ostafrika*; von K. Braun<sup>4</sup>. Verf. hat in einer Arbeit über die Mohnkultur in allen Ländern der Erde berichtet, wobei über Deutsch-Ostafrika vorläufig nur folgendes zu sagen ist: Schon von Hammerstein wurde im Jahre 1886 darauf hingewiesen, daß die Kultur der Mohnpflanze in unserer Kolonie von Erfolg begleitet sein müsse. Die ersten Versuche in dieser Beziehung wurden in Kwai gemacht, und waren Samen dazu aus Smyrna bezogen worden. Da am Anfang nur wenige Samen aufgingen, konnten mit dem geernteten Material keine genauen Analysen ausgeführt werden; speziell war der Morphinnachweis nicht möglich und war nur der Feuchtigkeitsgehalt bei Opium von weißblühendem Mohn mit 14,38% und von rotblühendem mit 14,27% feststellbar. Eine später mit größerem Material angestellte Untersuchung ergab ein recht günstiges Resultat. An Feuchtigkeit wurden 5,37% und in der getrockneten Substanz 14,3925% Morphin nachgewiesen. Es erscheint deshalb angezeigt, darauf hinzuweisen, dieser wichtigen Kultur ein erneutes Interesse entgegenzubringen.

Als die vorläufig noch beste Methode zur *Bestimmung des Morphins im Opium* empfehlen Caesar und Loretz<sup>5</sup> die abgekürzte Helfenberger, ausgeführt in folgender Weise: 7 g feines oder mittelfeines Opiumpulver werden mit 7 g destilliertem Wasser angerieben, mit soviel destilliertem Wasser in eine tarierte 100 g-

1. Bullet. Depart. of Agricult. Jamaica 1905. Vol. III, 78; d. Botan. Centralbl. 1905, 584.

2. Apoth.-Ztg. 1905, 283.

3. Pharm. Review 1904, 426.

4. Der Pflanze 1905, No. 11 u. 12; d. Pharm.-Ztg. 1905, 759.

5. Caesar u. Loretz, Halle, Geschäftsber. 1905, Sept.

Arzneiflasche gespült, daß das Gewicht des Opiums und Wassers 63 g beträgt. Nach viertelstündigem Stehenlassen und öfters wiederholtem kräftigen Durchschütteln werden durch ein Filter von 10 cm Durchmesser 42 g in eine Arzneiflasche von etwa 100 ccm Inhalt abfiltriert, Filtrat mit 2 g einer Mischung aus 17 g 10%ig. Ammoniakflüssigkeit und 83 g Wasser versetzt, durch Schwenken (nicht Schütteln) gut gemengt und rasch in ein genau tariertes Erlenmeyer-Kölbchen von etwa 100 ccm durch ein Filter von 10 cm Durchmesser 36 g abfiltriert, dem Filtrat 10 g Essigäther und nach dem Umschwenken 4 g obiger Ammoniakmischung zugesetzt und das Ganze nach dem Verkorken des Kölbchens anhaltend und kräftig 10 Minuten hindurch geschüttelt. Danach werden dem Gemisch 10 g Essigäther zugesetzt, von diesem soviel als möglich auf ein glattes Filter von 8 cm Durchmesser abgossen, dem Gemisch nochmals 10 g Essigäther zugesetzt und das Abgießen wiederholt. Hierauf wird der ganze Inhalt des Kölbchens ohne Rücksicht auf die an seiner Wandung haftenbleibenden Kristalle auf das Filter gebracht und Kolben und Filter mit 2-5 g essigäthergesättigtem Wasser nachgewaschen, Filter und Kolben bei 100° C. getrocknet und die Kristalle in das Kölbchen gebracht, indem das Filter aufgerollt, in den Kolbenhals gehalten und mit einem Stäbchen (Bleifeder oder Federhalter) abgeklopft wird. Das Trocknen bei 100° C. wird alsdann bis zur Gewichtskonstanz fortgesetzt, schließlich wird nach halbstündigem Stehen im Exsikkator gewogen. Die gefundene Menge ist das in 4 g Opium enthaltene Morphin. Durch Multiplikation mit 25 wird der Prozentgehalt gefunden.

*Zur Morphinbestimmung im Opium* hat G. Bernström<sup>1</sup> 5 verschiedene Morphinbestimmungsmethoden eingehend geprüft und die Ergebnisse mit einander verglichen. Er kommt zu dem Ergebnisse, das die Dieterich'sche sog. abgekürzte Helfenberger Methode unter Beachtung folgender Sätze die beste ist: 1. Die Mischung ist nach dem Schütteln 24 Stunden stehen zu lassen; 2. das Morphin ist gewichts- und maßanalytisch zu bestimmen, wobei die immer ein wenig zu hoch ausfallenden gewichtsanalytischen Zahlen nur als Kontrolle dienen; 3. das Endergebnis ist stets auf wasserfreies Opium umzurechnen.

*Mekonsäure bei der Prüfung von Opium*; von E. Mallinckrodt und E. A. Dunlop<sup>2</sup>. Bei der Prüfung von Opium nach Vorschrift der Unit. Stat. Pharm. von 1890 beobachteten Verf. einen Körper, der sich als gelblicher Niederschlag absetzte und offenbar kein Morphin war. Bei der Untersuchung desselben erwies sich derselbe als ein Doppelsalz der Mekonsäure mit Calcium und Ammonium von der Zusammensetzung  $\text{CaNH}_4\text{C}_7\text{HO}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{CaNH}_4\text{C}_7\text{HO}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$ , das sich durch den Zusatz von Ammoniak nach dem erwähnten Untersuchungsverfahren bildet. Die Beobachtung ist insofern von Bedeutung, als das Doppelsalz als

1. Chem.-Ztg. 1905, Rep. 844.

2. Journ. Amer. Chem. Soc. 1905, 946.

Verunreinigung des aus Opium zur Bestimmung abgeschiedenen Morphins auftreten kann und dann bei der Titrierung des Morphins mit  $\frac{1}{2}$  Schwefelsäure als solches mitbestimmt wird. Verff. fanden bei ihren Untersuchungen eine durch das Mekonsäuredoppelsalz verursachte Differenz von 0,25 %. Auch Caesar und Loretz<sup>1</sup> berichteten über ähnliche Beobachtungen. Je nach der Opiumsorte findet man nach Methode des D.A.-B. IV zur Bestimmung des Morphingehaltes einen Mehrgehalt von bis zu 2 % durch Bildung von mekonsaurem Calcium. G. Fromme fand, daß schon beim sechsständigen Stehen nach Zusatz des Ammoniaks eine Ausscheidung von mekonsaurem Calcium stattfindet.

*Kalkhaltiges Opium*, wie es im Handel angetroffen wurde (Aschengehalt von ca. 15 %) erfordert nach Gehe & Co.<sup>2</sup> bei der Prüfung auf den Morphingehalt besondere Aufmerksamkeit, weil der Calciumgehalt die Morphinausbeute stark erhöht. Es zeigt sich dies darin, daß beim Stehen sich eine weiße, nicht kristallinische Kruste an der Gefäßwandung absetzt, die, nach Ph. G. III zur Wägung gebracht, naturgemäß als Morphin gelten und somit einen Höhergehalt vortäuschen mußte, in Wirklichkeit aber aus Kalksalzen, nur zum Teil an Mekonsäure gebunden, besteht. Aber auch bereits nach kaum 4 Stunden begann neben den Morphinkristallen eine feine weiße Ausfällung von Kalkverbindungen. So konnte bei demselben Opium je nach Zeitdauer der Kristallisation ein verschiedener Gehalt in aufsteigender Skala festgestellt werden. Der Unterschied zwischen wirklichem Morphingehalt und dem vermeintlichen betrug bis zu 2 % bei sechsständigem Stehen, noch mehr beim Stehen über Nacht. Die Kalkausfällung war bei der Prüfung nach der Ph. G. IV. durch die Kristallisation während der Dauer von 24 Stunden naturgemäß noch stärker. Auch durch Titration konnte dieser Fehler nicht umgangen werden, da Kalk mittitriert und hierdurch wiederum ein höherer Gehalt an Morphin vorgetäuscht wurde.

*Bei der Untersuchung einer norwegischen Opiumprobe*, die aus einem in der Gegend vor Christiania versuchsweise gebauten Gemische von blauem und weißem Mohn in gewöhnlicher Weise aus den unreifen Kapseln gewonnen worden war, wurden nach P. Farup<sup>3</sup> 13,48 % Morphin, 1,93 % Narkotin, 0,27 % Papaverin gefunden. Der norwegische Mohn war also im Vergleich zu den Mittelwerten von Guareschi reich an Morphin, dagegen arm an Narkotin und Papaverin. Da die Plugge'sche Methode nur zur Trennung der Alkaloide in reiner wässriger Lösung, nicht aber zur Analyse eines natürlichen Opiumextraktes dienen kann, wurde das Morphin nach der Pharmacopoea Norvegica 1895 bestimmt. Zur Bestimmung von Narkotin und Papaverin, die teils frei, teils als Salze vorhanden sind, wurden 10 g getrocknetes und gepulvertes Opium 5 mal mit im ganzen 500 ccm Wasser ausgezogen. Der

1. Caesar & Loretz, Halle, Geschäftsber. 1905, Sept. 2. Gehe & Co., Dresden, Frühjahrsber. 1905. 3. Chem.-Ztg. 1905, Rep. 267.

wässrige Auszug wurde längere Zeit mit Calciumkarbonat auf dem Wasserbade erhitzt und zur Trockne gebracht, um die schwachen Basen aus den Salzen freizumachen. Das über Schwefelsäure getrocknete Pulver wurde mit Benzol behandelt. Auch der Rest des Opiumpulvers wurde getrocknet und mit Benzol ausgezogen, um das ursprünglich freie Narkotin, das sich im Wasser gelöst hatte, zu erhalten. Die Benzollösungen wurden jede für sich mit etwa 100 ccm salzsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt und dieses dann mit Ammoniakflüssigkeit versetzt, wobei Narkotin und Papaverin gefällt wurden, während Narcein in Lösung blieb. Die ersten beiden Alkaloide wurden dann nach Plugge mit Kaliumferricyanid getrennt.

Über sogenannte »bearbeitete« Opiumsorten (*Opiums manipulés*). Von P. Guigues<sup>1</sup>. Verf. hat drei Proben Opium derselben Ernte untersucht, von denen eine als »naturel«, zwei als »manipulés« von dem Opiumproduzenten bezeichnet waren. Die Proben gingen unter der Handelsbezeichnung: I. Opium qualité supérieure. II. Opium qualité moyenne. III. Opium qualité inférieure. Die ersten beiden Sorten erschienen dem Auge nur wenig verschieden, die zweite war mehr rötlich als die erste, hingegen war die dritte Sorte schwarz, von hornartiger Konsistenz. Sie enthielten:

	I.	II.	III.
Wasser . . . . .	11,45	12,10	10,30%.
Asche . . . . .	4,10	3,60	6,15,,
Wasserlösliches Extrakt .	46,48	55,98	29,78,,

Die Farbe der Extraktlösung der ersten beiden Muster war normal, von einer etwas rötlichen Nuance von No. II abgesehen; No. III gab eine braungelbliche Extraktlösung. Während No. I und No. II sich in Wasser verteilen ließen, quoll No. III auf und behielt seine Form bei, eine gelatinöse Konsistenz annehmend. Die Morphinbestimmung nach Yvon ergab für die bei 100° getrockneten Proben folgende Zahlen: I = 11,18. II = 0, III = 1,90%. Der Narkotingehalt betrug in: I = 1,65, II = 2,37, III = 1,29%. Das Opium No. II enthielt neben 2,37% Narkotin noch 2% durch Ammoniak fällbarer Produkte, die nicht Morphin waren. Nun wird in Smyrna ein rohes Verfahren zur Bestimmung des Morphin gehaltes angewandt, welches darin besteht, daß man 7,5 g feuchtes Opium mit 55,0 g Weingeist von 70% auszieht, nach 5 Stunden filtriert, 40,0 g des Filtrats mit 1,0 g Ammoniakflüssigkeit versetzt, den gebildeten Niederschlag trocknet, wägt und die Hälfte des ermittelten Gewichts hinzurechnet. Hiernach würde es sich um ein Opium mit 3% Morphin handeln, während doch ein völlig von Morphin befreites Opium vorlag. — Wie dem Verf. mitgeteilt wurde, war die Probe II mit Fruchtfleisch von Aprikosen »bearbeitet«; es enthielt 10,25% Glykose. Opium No. I ergab 8,6% reduzierenden Zucker, es war also auch dieses ein »Opium manipulé ad usum Galliae«. No. III ergab einen Glykosegehalt von

1. Journ. de Pharm. et Chim. 1905, II, 103.

2,85 %. Die gelatineartige Masse bestand aus einer stark stickstoffhaltigen Substanz, nämlich aus koaguliertem Eiweiß. Durch einen kleinasiatischen Opiumhändler konnte der Verf. über die »Bearbeitung« des Opiums in Smyrna das Folgende in Erfahrung bringen: Es sind in Smyrna offizielle »Visitatoren« angestellt, welche das Opium in den »couffes« (= 75–80 kg) Stück für Stück prüfen: auf 1 »aque« (= 128,3 g), das exportiert wird, ruht eine Abgabe von 2 Piastern an den türkischen Staat. Die Verkaufseinheit ist das »chéqui« (= 76,30 g). Von Bedeutung ist nun, daß nur das Opium, das vom Produzenten an den Opiumhändler verkauft wird, zur Prüfung kommt, nicht direkt aber das, welches für den Export bestimmt ist. Die Prüfung bietet daher wohl für den Händler in Smyrna eine Garantie, nicht aber für den europäischen Käufer, denn die »Bearbeitung« des Opiums findet erst nach der Prüfung statt. Das natürliche Opium enthält normal 12–14 % Morphin. Nun kann es vorkommen, daß bei nicht sachgemäßer Behandlung bei der Ernte der Morphingehalt des Opiums etwas weniger als 12% betragen kann, wie es bei den nach Deutschland, England und den Vereinigten Staaten von Nordamerika ausgeführten Opiumsorten meist der Fall ist, da die Pharmakopöen dieser Länder 10 % Morphin im Opium fordern. Alle anderen Opiumsorten mit weniger Morphingehalt sind »bearbeitet«, und zwar sind dies besonders diejenigen, welche für den Export nach Frankreich und Italien bestimmt sind; man macht sie homogen, gibt ihnen die gewünschte Form kleiner Brote, und stellt den Morphingehalt auf 10% für Frankreich, auf 6% für Italien ein. Die ganze Bearbeitung geschieht sehr einfach in der Weise, daß man in dem frischen, teigförmigen Opium den Morphingehalt bestimmt und dann eine entsprechende Menge Fruchtfleisch von Aprikosen oder ähnlicher Körper zumischt, um den Morphingehalt auf 10 bzw. 6% zu reduzieren. Nun teilt man die ganze gleichmäßige Masse in kleine Brote, rollt diese in Rumex-Früchten und hat nun die »Bearbeitung« beendet. Diese Methode soll in Smyrna durchaus kein Geheimnis sein, wenn sie auch nicht gerade öffentlich geübt wird. — Die stark morphinhaltigen Opiumsorten gehen fast ausschließlich an die Morphinfabrikanten in England und den Vereinigten Staaten. Der Ausdruck »Bearbeitung« (»manipulation«) des Opiums ist also nichts anderes, als die schöne Benennung eines gemeinen Betruges.

*Über bearbeitete Opiumsorten (Opiums manipulés) von Smyrna* berichtete Mason<sup>1</sup>. Seit einer Reihe von Jahren kommen unter der Bezeichnung »bearbeitetes Opium«, »Opium manipulé« Produkte in den Handel, die aus Gemischen von natürlichem Opium mit indifferenten Substanzen bestehen und auf einen Morphingehalt von 10 % eingestellt sind. Der Verf. hat mehrere derartige Fabriken untersucht, deren Morphingehalt zwischen 10 und 12 % schwankte, deren Wasser-, Extrakt- und Aschengehalt, sowie Morphingehalt des Extraktes und Reaktion jedoch erhebliche

1. Journ. Pharm. et Chim. 1905, 529; Répert. de Pharm. 1905, 341.

Schwankungen aufwiesen. Verf. fand in den untersuchten 5 Proben folgende Prozentgehalte:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Wasser . . . . .	14,5	9,24	8,31	19,11	21,17
Extrakt . . . . .	20,0	20,2	27,80	44,52	57,30
Asche . . . . .	—	5,88	5,71	9,25	5,05
Reaktion . . . . .	—	alkal.	sauer	sauer	—
Morphingehalt des Extraktes . . . . .	—	22,98	29,26	18,67	12,00

In der Probe No. 5 fand Verf. im Extrakt einen Gehalt an Gummi von 21,5%, während ein natürliches Opiumextrakt etwa 2,5% Gummi enthält. Demnach sind die bearbeiteten Opiumsorten als künstliche Mischungen von verschiedener Zusammensetzung anzusehen, die fremde Bestandteile enthalten, welche störend auf die wirksamen Stoffe einwirken können und andere pharmazeutische Präparate liefern müssen, als sie die Arzneibücher verlangen. Die Einstellung des Morphingehaltes auf 10% nach den verschiedenen beschriebenen Methoden muß als eine offenbare Fälschung des Opiums bezeichnet werden.

*Über ein Alkaloid von Papaver dubium* machte V. Pavesi<sup>1</sup> eine vorläufige Mitteilung. Gelegentlich von Versuchen, die Verf. machte, um Rhoeadin in *Papaver dubium* zu finden, fand er ein Alkaloid in den Kapseln zu 0,015%, das sich bei 215° zu zersetzen beginnt, indem es sich dunkelgrün färbt und alsdann bei 230° zu einer schwarzgrünen Flüssigkeit schmilzt. Bringt man eine Spur des Alkaloids auf einen Tropfen konzentrierte Schwefelsäure, so zeigt sich eine rot-violette Färbung, welche nach kurzer Zeit in Braun und schließlich in Gelb übergeht. Keins von den Hauptalkaloiden des Opiums verhält sich in dieser Weise. Eine ähnliche Reaktion gibt das salzsaure Salz. — Behandelt man eine Spur des salzsauren Salzes mit Fröhdes Reagens, so zeigt sich eine graublaue Färbung, welche in Olivengrün, Braun, dann in Gelb übergeht. Mit einer Lösung von 2 oder 3 Tropfen Formaldehyd (40%) in 3 ccm konzentrierte Schwefelsäure erhält man eine grüne, bald in Blau und hierauf in Schwarz übergehende Färbung; letztere hält sich einige Zeit. Löst man eine Spur des Alkaloids in konzentrierter Schwefelsäure, so erhält man eine schwach braune Lösung, welche sehr intensiv wird, wenn man einen kleinen Kristall Salpeter hinzufügt. Rauchende Salpetersäure und Kaliumbichromat und Schwefelsäure geben eine braune Färbung. Eine Spur des salzsauren Salzes auf die Zunge gebracht, verursachte nach kurzer Zeit andauerndes Brennen, welches dann eine Starrheit zurückläßt. In physiologischer Hinsicht (es sind Versuche mit Fröschen gemacht worden) verhält sich das Alkaloid wie ein Tetanusgift, ähnlich dem Thebain.

*Flores Rhoeados.* Die Blüten, welche nur zu Sirupus Rhoeados verarbeitet werden, wurden zur Bestimmung der Ausbeute an Extraktivstoffen einmal mit Wasser auf heißem Wege ausgezogen, das andere Mal dadurch, daß auf die für 10 g Blüten notwendigen

1. Rendiconti del R. Inst. Lomb. di sc. e lett. 88, 117.

200 g Wasser noch 0,2 g Zitronensäure zugesetzt wurden und man die Extraktionstemperatur in diesem Falle nicht über 35 bis 40° C. steigen ließ. Die Resultate waren folgende: I. mit kochendem Wasser extrahiert: 39,79—45,00 % bei 100° C. getrocknetes Extrakt; II. mit Wasser bei etwa 35° C. unter Zusatz von Zitronensäure ausgezogen: 39,18—40,83 %<sup>1</sup>.

### Papilionaceae.

*Zur Kenntnis der Arachis hypogaea*; von W. Moser<sup>2</sup>. Verf. stellte fest, daß der vom Öl befreite Preßkuchen der Erdnüsse neben den bereits darin festgestellten Basen Cholin und Betain noch ein Alkaloïd enthält, welches Verf. *Arachin* nennt und als der Erdnuß eigentümlich betrachtet. Über die etwaige Giftigkeit desselben sind die Versuche noch nicht abgeschlossen.

Die unter dem Namen *Seebohnen* neuerdings in Drogen und Sämereiläden Hamburgs erhältlichen bräunlichroten bis gelbroten oder braunen 18 mm langen, 14 mm breiten und 11 mm dicken Bohnen stammen nach einer durch Urban<sup>3</sup> bestätigten Bestimmung von Harms von *Conavalia rhusiosperma*. Verf. hält es für möglich, daß die Bohnen als Abtreibemittel, als welches sie Abnehmerinnen finden sollen, wirksam wie alle Drastica, aber auch wohl nicht ohne gefährliche Nebenwirkungen sind. Z. B. sind die reifen Früchte von *Canavalia obtusifolia* wegen ihres Kathartin-Gehaltes giftig.

Über die *Tuba-Wurzel* (*Derris elliptica* Benth.) berichtete H. Pabisch<sup>4</sup>. Die Tuba-Wurzel, auch *Toeba*, *Djenoe*, *Toewa*, *Antawali*, *Bori* oder *Wore* genannt, dient den Eingeborenen in Hinterindien als Fischgift. Die Wurzeln werden zu diesem Zwecke mit Wasser zerdrückt und dieser Brei in den aufgestauten Fluß gegossen, wodurch sich das Wasser in einem großen Umkreis milchig trübt. Auf Borneo wird diese Pflanze zur Darstellung des berüchtigten Sirenpfeilgiftes benutzt, auch ist die Wurzel ein Bestandteil des »*Ipoh krohi*« und »*Ipoh mallaje*« der Blandas. Die Tuba-wurzel verdankt ihre Eigenschaften dem *Derrid*, einer stickstofffreien, nicht glykosidischen, harzigen Verbindung, welche bei 73° unter Aufblähen der Substanz schmilzt. Die Menge des *Derrids* in der frischen Wurzel beträgt 2,5—3 %. Auf Fische wirkt eine Abkochung der Tubawurzel (1:25000) binnen 25 Minuten betäubend. Verf. beschrieb noch den anatomischen Bau an der Hand von jüngeren und älteren Wurzeln.

Über die *Einsammlung und Zurichtung der Tonkabohnen* berichtete E. André<sup>5</sup>. Die aus der Frucht herausgenommenen Samen werden auf breiten Granitfelsen an der Sonne getrocknet

1. Helfenb. Annal 1904.  
Chem.-Ztg. 1905, Rep. 6.  
d. Pharm. Centralh. 1905, 865.  
Review 1905, 104.

2. Landw. Vers.-Stat. 1904, 60, 821; d.  
Naturwissensch. Wochenschr. 1905 No. 32;  
4. Pharm. Centralh. 1905, 697. 5. Pharm.

und alsdann einem Kristallisationsprozeß unterworfen. Fässer von etwa 300 Liter Inhalt (sog. »punchoons«), oben offen, werden mit den Bohnen bis etwa einen Fuß unter dem Rand angefüllt, dann wird Rum darauf gegossen, daß die Fässer eben gefüllt sind und eine Schicht Packleinewand darüber gelegt. Nach 24 Stunden wird der nicht aufgesogene Rum abgelassen, die Bohnen herausgenommen und im Winde getrocknet. Beim Herausnehmen aus den Fässern sind die Bohnen dunkelschwarz und geschwollen, beim Trocknen aber erscheinen glänzend weiße Kristalle an ihrer Oberfläche und wenn sie zum Einpacken fertig sind, sehen sie aus als wie über und über mit Zuckerpulver bestreut. Sie sind dann zusammengeschrumpelt und von runzeligem Aussehen.

*Verfälschtes Süßholzpulver* kommt nach Ermittlungen, die J. Evans<sup>1</sup> angestellt hat, über Marseille in den Handel. Man mischt dort dem Drogenpulver gemahlene Olivenkerne und Maisstärke bei.

*Radix Liquiritiae* wurde zur Prüfung auf ihre Brauchbarkeit zur Darstellung von Extrakt und Succus sowohl mit kochendem als auch mit kaltem Wasser ausgezogen. Mit kochendem Wasser wurden 27,96—31,9 % Trockenrückstand erhalten, mit kaltem Wasser 26—28 %. Zur Herstellung von Extrakt und Sirup wurde mit ammoniakalischem Wasser kalt extrahiert; Ausbeute 28,08 bis 31,68 % Trockenextrakt. Mit einem Gemisch aus 49 T. 90 % ig. Weingeist, 48 T. Wasser und 3 T. Ammoniakflüssigkeit wurden 26,6—30,96 % Extrakt erhalten<sup>2</sup>.

*Blausäuregehalt in den Kratakbohnen.* Einige in Antwerpen nach dem Genuß von gekochten Kratakbohnen vorgekommene tödliche Vergiftungen gaben A. Boberstone und A. J. Wijne<sup>3</sup> Veranlassung, diese Bohnen einer Untersuchung zu unterziehen. Sie wurden bestimmt als die Samen von *Phaseolus lunatus*, ihre Farbe schwankte zwischen hellgelb, hellbraun mit weißen Flecken, violett, dunkelbraun bis schwarz. Sie waren teils groß, teils klein, 100 Stück wogen im Mittel 39,6 g. Als 15 g feingestoßene Bohnen mit Wasser nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure destilliert wurden, resultierte ein blausäurefreies Destillat. Wurden dagegen 25 g gepulverter Bohnen mit 100 ccm Wasser im geschlossenen Kolben 24 Stunden lang mazeriert und dann nach Zusatz von mehr Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure 180 ccm Destillat abgezogen, so konnten im Destillat mit Silbernitrat durch Titration 0,25 % Blausäure nachgewiesen werden. Da die tödliche Gabe der Blausäure 0,065 g ist, so würden 78 Stück Bohnen = 31 g hinreichen, den Tod einer erwachsenen Person herbeizuführen. Aus obigen Versuchen ist ersichtlich, daß die Blausäure in glykosidischer Bindung in den Bohnen vorhanden ist und daß die Spaltung durch ein Ferment bewirkt wird, das durch Kochen zerstört wird. Das Glykosid selbst wird durch Kochen nicht oder nur zum Teil zer-

1. Pharm. Journ. 1905, No. 1811.  
3. Pharm. Weekbl. 1905, No 19.

2. Helfenb. Annal. 1904.



stört, da es möglich war, aus mit Wasser gekochten Bohnen durch das Emulsin süßer Mandeln noch beträchtliche Mengen von Blausäure abzuspalten und durch nachfolgende Destillation zu gewinnen. Hiernach ist auch die Ansicht irrig, daß gut gekochte Bohnen von *Phaseolus lunatus* ungiftig seien und als Viehfutter verwendet werden könnten.

Für die Wertbestimmung der Kalabарbohnen und des Kalabарbohnenextraktes schlug H. Beckurts<sup>1</sup> folgende Methode vor: 20 g Samen *Calabar. pulv.* werden mit 120 g Äther übergossen, dann mit 10 ccm einer 10%ig. Lösung von Kaliumbikarbonat versetzt und unter häufigem Umschütteln 3 Stunden hingestellt. Darauf werden 90 g der ätherischen Lösung (= 15 g Bohnen) abfiltriert, der Äther zur Hälfte abdestilliert, der Rückstand mit 10 g Petroläther versetzt (um die Emulsionsbildung zu vermeiden) und erst mit 10 ccm und dann noch dreimal mit je 5 ccm  $\frac{1}{10}$ -N.-Salzsäure ausgeschüttelt. Die vereinigten salzsauren Ausschüttelungen werden mit 45 g Äther übergossen, mit 10 ccm 10%ig. Kaliumbikarbonatlösung versetzt und kräftig durchgeschüttelt. 30 g der ätherischen Lösung (= 10 g Bohnen) werden mit 10 ccm  $\frac{1}{100}$ -N.-Salzsäure, 20 ccm Wasser und 5 Tropfen Jodeosinlösung versetzt und der Überschuß der Säure mit  $\frac{1}{100}$ -N.-Natronlauge zurücktitriert. Im Extrakt wird das Alkaloid in analoger Weise bestimmt, nachdem man 3 g des Extraktes in 10 g 45%ig. Alkohol gelöst hat. Das Kalabarin wird, weil in Äther unlöslich, bei dieser Methode nicht mitbestimmt. Während der einzelnen Phasen macht sich jedoch häufig schon eine Rotfärbung bemerkbar, wodurch eine teilweise Zersetzung des Alkaloïdes angedeutet wird.

Zur Prüfung des *Perubalsams* empfehlen Caesar u. Loretz<sup>2</sup> die Salpetersäureprobe, welche u. a. die Anwesenheit von synthetischem *Perubalsam* anzeigt, folgendermaßen anzustellen: 2 g *Balsam* werden in einem Arzneifläschchen mit 10 g Petroleumäther kräftig durchgeschüttelt, letzterer alsdann in eine zuvor mit Schwefelsäure und darauf mit Wasser sehr sorgfältig gereinigte trockene Porzellanschale filtriert, im Dampfbade abgedunstet und das zurückbleibende Cinnamein noch weitere 10 Minuten im Dampfbade erhitzt. Nach dem Erkalten setzt man ihm 5 Tropfen Salpetersäure, spez. Gew. 1,38, zu und mischt beide Flüssigkeiten rasch und innig mit einem ebenfalls sehr sorgfältig gereinigten Porzellanpistill. Reiner *Perubalsam* gibt goldgelbe Farbe.

Die Unterscheidung von *Perubalsam* und seinen Fälschungsmitteln läßt sich innerhalb gewisser Grenzen vermittlels der von Rosenthaler<sup>3</sup> aufgefundenen Reaktion der ätherischen Öle mit Vanillinsalzsäure bewerkstelligen. Die Reaktion wird in der Weise angestellt, daß eine kleine Menge des Öles zu einer 1%ig. Lösung von Vanillin in Salzsäure zugefügt und nach  $\frac{1}{4}$  stündigem Stehen zum Sieden erhitzt wird. *Perubalsam* gibt weder in der

1. Apoth.-Ztg. 1905, 670.  
ber. 1905, Sept.

2. Caesar u. Loretz, Halle, Geschäfts-  
3. d. Pharm. Ztg. 1905, 889.

Kälte noch beim Erhitzen eine Reaktion, während Copaiva- und Gurjunbalsam dieselben Erscheinungen wie ihre ätherischen Öle aufweisen. Auch hier gelang es leicht, eine Verfälschung des Perubalsams mit 5 % Gurjunbalsam oder 10 % Copaivabalsam, ebenso eine Verfälschung des Copaivabalsams mit 10 % Gurjunbalsam durch die in der Tabelle (s. unter »Ätherische Öle und Riechstoffe«) angegebenen Farbenreaktionen zu entdecken. Für die Ermittlung der letzterwähnten Verfälschung ist der Umstand entscheidend, daß die schwache Violettfärbung, die Copaivabalsam in der Kälte mit dem Reagens gibt, innerhalb einer Viertelstunde wieder verschwunden ist, während die viel stärkere Farbenreaktion des Gurjunbalsams sehr lange bestehen bleibt.

*Oleum Ricini* in seinem Verhalten gegenüber *Balsamum peruvianum*; von A. C. Alblas-Sorber<sup>1</sup>. Da Rizinusöl das einzige fette Öl ist, welches sich mit Perubalsam klar mischt, so dient es häufig zur Verfälschung desselben, zumal auch das spez. Gewicht des Rizinusöls demjenigen des Perubalsams von allen fetten Ölen am nächsten kommt. Als Ursache, daß sich die fetten Öle mit dem Balsam nicht klar mischen, sondern eine Harzabscheidung veranlassen, glaubt Verf. den Gehalt an Triolein annehmen zu müssen. Zur Erzielung gleichmäßiger Mischungen mit Perubalsam ist das Rizinusöl ein vortreffliches Mittel, namentlich bei Salben und Linimenten.

Über den sogenannten Balsam von Honduras (weißer Perubalsam); von A. Tschirch<sup>2</sup>. Vor längerer Zeit erhielt Verf. von Schimmel & Co. eine Partie eines Balsams, der als »weißer Perubalsam« oder »Balsam von Honduras« bezeichnet war. Er wurde in Gemeinschaft mit Burckhardt untersucht. Verf. wies darauf hin, daß der neue Balsam nichts mit dem eigentlichen weißen Perubalsam aus den Früchten von *Myroxylon Pereirae* zu tun hat. Er gehört vielmehr zu der Abteilung der Balsame, die als *Styraxbalsame* bezeichnet werden können. Er enthält neben freier Zimtsäure einen festen Harzester der Zimtsäure mit einem farblosen festen Harzalkohol vom Charakter des Storesinols und ein Gemisch flüssiger Harzester der Zimtsäure mit Alkoholen, die noch näher charakterisiert werden sollen. Er ähnelt also außerordentlich dem *Styrax*, mit dem er auch den Geruch teilt. Ob der vom Verf. untersuchte Balsam identisch ist mit dem von Thoms und Biltz<sup>3</sup> untersuchten Perubalsam, erscheint Verf. zweifelhaft.

Über einen weißen Perubalsam berichtete Hellström<sup>4</sup>. Verf. gab zuerst einen geschichtlichen Überblick über die Perubalsamforschung, aus der die Unsicherheit über die Stammpflanzen, welche Perubalsam und Tolubalsam liefern, hervorgeht. Den von ihm untersuchten Balsam hält der Verf. für identisch mit dem von Thoms und Biltz<sup>5</sup> untersuchten, ist jedoch zu etwas abweichenden

1. Pharm. Weekbl. 1905, No. 46. 2. Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1905, 238. 3. Dies. Bericht 1904, 107. 4. Archiv der Pharm. 1905, 228. 5. Dies. Bericht 1904, 107.

Resultaten gekommen. Der Balsam war eine trübe sirupdicke Flüssigkeit von gelber Farbe und ausgesprochenem Styraxgeruch. Er zeigte folgende Werte: Drehung  $+7^{\circ} 20'$ , Refraktion bei  $20^{\circ} = 1,59246$ , Säurezahl 27,4, Verseifungszahl 165,5, Esterzahl 138,0, in Alkohol löslich 94,1 %, Cinnamengehalt 74,5 %, spez. Gew. 1,089. Der in Alkohol unlösliche Anteil, als Honduresen bezeichnet, schmolz unscharf bei  $130^{\circ} \text{C.}$ , er enthielt Zimtsäure und wird, entgegen der Ansicht von Thoms und Biltz, vom Verf. als nicht identisch mit dem Myroxocerin von Germann gehalten. Durch Ausschütteln mit 5%ig. Natriumkarbonatlösung wurde aus dem Balsam Honduresinol vom Schmelzpunkt  $286^{\circ}$  und der Formel:  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_2$ , sowie weiter Zimtsäure erhalten. Durch Ausschütteln der ätherischen Lösung des Balsams mit 1%ig. Kalilauge wurde ein mit dem Styresinol von Tschirch wahrscheinlich identischer Körper erhalten, sowie wiederum viel Zimtsäure und Resinotannol von der Formel:  $\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{O}_{10}$ . Durch Natriumbisulfit konnten Aldehyde und Ketone und speziell Vanillin nicht nachgewiesen werden. Durch Destillation mit Wasserdampf wurde ein ätherisches Öl erhalten, in dem ein Terpen und Phenylpropylalkohol nachgewiesen werden konnte. Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation enthielt Zimtalkohol und Phenylpropylalkohol. Hiernach kann der Balsam nicht von den Früchten der Toluifera Pereira stammen und kann auch nicht durch Einschnitte in den Stamm jener Pflanze gewonnen werden. Ebenso ist er von Styrax verschieden. Da der Balsam über 25 % Zimtsäure und davon das meiste als Ester enthält, ist er, wenn regelmäßig und in größeren Mengen erhältlich, für therapeutische Verwendung sehr geeignet.

*Perugen*, ein künstlicher *Perubalsam*, wurde von Aufrecht<sup>1</sup> untersucht. Es gleicht dieses Kunstprodukt dem der Natur derartig, daß beide kaum von einander zu unterscheiden sind. Nur die Verseifungszahl und Jodzahl zeigen einen auffallenden Unterschied. Während bei dem natürlichen Balsam die Verseifungszahl 218—260 (im Mittel 239) und die Jodzahl 40—70 (im Mittel 55) beträgt, wurde bei dem künstlichen die erstere zu 206 und die zweite zu 33,7 gefunden.

Über *persischen Tragant* wurden im *Pharmaceutical Journal*<sup>2</sup>) nach einem Berichte des englischen Konsularagenten in Kermanschah Mitteilungen gemacht. Der Tragant kommt in Kermanschah in vier verschiedenen Qualitäten auf den Markt, die wieder unter sich sortiert werden und sich im Preise unterscheiden. Die besten Sorten kommen von Burjird, Nehavend und Karmanschah. Die einzelnen Sorten werden mit verschiedenen Namen (Zardeh, Arrehbor, Kurreh u. s. w.) bezeichnet. Die geringeren Qualitäten gewinnt man meist dadurch, daß man die Krone der Tragantpflanze anzündet, nachdem die Blätter verbrannt sind, das Feuer löscht und Einschnitte in die Zweige macht, aus denen der Tragant austritt; er wird dann am andern Morgen gesammelt. Die Ausfuhr

1. Pharm. Ztg. 1903, 307.

2. Pharm. Journ. 1904, II, 40.

erfolgt über Rescht oder Tabris nach Rußland oder über Bagdad nach London, Frankreich und Deutschland.

*Monoaminosäuren aus Keimpflanzen von Vicia sativa und Lupinus albus*; von E. Schulze und E. Winterstein<sup>1</sup>. Verff. isolierten schon früher aus Keimpflanzen vier Monoaminosäuren, nämlich Aminovaleriansäure, Leucin, Phenylalanin und Tyrosin. Sie konnten in obigen Keimpflanzen noch nachweisen  $\alpha$ -Pyrrolidinkarbonsäure, Isoleucin und Tryptophan. Doch gelang der Nachweis der ersten Verbindung nur bei Lupinus albus. Von schon früher nachgewiesenen Aminosäuren konnten nur Aminovaleriansäure, Leucin und Phenylalanin isoliert werden. In den gleichen Keimpflanzen sind früher auch Tyrosin, Arginin, Lysin und Histidin nachgewiesen worden. Doch fanden sich diese Stoffe nebeneinander nur in Pflänzchen geringen Alters, während z. B. aus 2–3 wöchigen Pflänzchen Tyrosin nicht zur Ausscheidung zu bringen war. In 6–7 tägigen Keimpflanzen von Lupinus albus war vorzugsweise Leucin vorhanden, 2–3 wöchige etiolierte Keimpflanzen der gleichen Art lieferten ein Aminosäurengemenge, in welchem neben Aminovaleriansäure und Phenylalanin sich eine relativ geringe Menge von Leucin vorfand.

### Piperaceae.

*Falsche Kubeben* sind unlängst auf dem Londoner Markt wieder einmal in größerer Menge angetroffen worden. C. E. Sage<sup>2</sup> beschrieb sie als glatte Früchte von bräunlicher Farbe, welche beim Zerreiben wenig oder gar kein Öl erkennen lassen und z. T. reife, runde Samen enthalten. Das Perikarp riecht wie Kubeben und ist nicht bitter, die Samen schmecken und riechen wie Macis. Die Einzelfrüchte sind 5–8 mm dick und sitzen auf dünnen Stengeln der gleichen Länge. Gepulvert färben sie sich mit Schwefelsäure nicht rot, sondern nur gelb. Kocht man sie mit Wasser aus und setzt der Abkochung Jod zu, so zeigt sich die Gegenwart reichlicher Stärkemengen. Das Perikarp zeigt im Durchschnitt nur wenige Ölzellen. Das Endokarp besteht aus einer einzigen Schicht von länglichen Steinzellen, das Mesokarp aus vier Reihen Parenchymzellen mit einer Reihe verdickter Zellen. Im Epikarp waren verstreute Steinzellen nicht zu finden. Danach können die Früchte weder von Piper Cubeba, noch von P. C. var. crassiceps oder var. Rinoebodak, noch von P. ribesoides oder P. crassiceps (Korth) abstammen. Dagegen ähneln sie den von de Wevre beschriebenen Früchten von Piper ribesoides Wall, von dem sie wahrscheinlich abstammen.

*Blutstillende Wirkung des Pfeffers*; von Gaston Pégurier<sup>3</sup>. Die blutstillende Wirkung von Matico (von Piper angustifolium) ist bekannt, die Pflanze wird wohl deshalb von den Indianern als

1. Zeitschr. physiol. Chem. 1905, 38.  
No. 1347; d. Pharm. Ztg. 1905, 1030.

2. Chem. and Drugg. 1905,  
3. Répert. de Pharm. 1905, 295.

Yerbo del soldado (Soldatenkraut) bezeichnet. Verf. hat nun festzustellen versucht, ob die blutstillende Wirkung nicht auch anderen Piperaceen zukommt, und dabei die Beobachtung gemacht, daß beim Bestreuen einer frischen Wunde mit fein gemahlenem gewöhnlichen Pfeffer das Blut sofort koaguliert wird und die Wunde, wenn sie nicht tief ist, sich zugleich schließt.

Die antiseptische Wirkung des Kawa-Harzes; von Marpmann<sup>1</sup>. Verf. stellte durch Einwirkung von Lösungen der Kawa-Pastillen auf Gonokokken- und Harnbakterienkulturen eine günstige Wirkung des Kawa-Harzes fest.

### Pittosporaceae.

In The Pharmaceutical Journal<sup>2</sup> ist das über die medizinische Verwendung von Pittosporum-Rinden Bekannte zusammengefaßt. Die Familie der Pittosporaceen, welche der der Polygalaceen nahe steht, ist vom tropischen Afrika bis zum tropischen Asien und Australien verbreitet. Die meisten Arten dieser Familie, ausgenommen Pittosporum, sind indessen auf Australien beschränkt. Nach Rosenthaler wird die Rinde von *P. Tobira* Ait. in China und Japan angewendet. Am meisten wird nach Watt *P. floribundum* benutzt, deren Rinde bei den Eingeborenen Westindiens als Fiebermittel sowie als Expectorans, als Antidysentericum und Antidiarrhoicum gilt. In der »Pharmacographia indica« wird angegeben, daß die Rinde ein Glykosid, *Pittosporin*, enthält, das von Rimmel auch aus der Rinde von *P. undulatum* isoliert wurde. Miss Hooper hält das Glykosid für eine Saponinsubstanz, da das Rindendekokt stark schäumt. Mehrere australische *P.*-Arten, namentlich *P. undulatum*, liefern ein Gummi, ferner ein Harz, welches als Wundheilmittel gerühmt wird.

### Polygalaceae.

Das fette Öl aus der Wurzel von *Polygala Senega* untersuchte A. Schröder<sup>3</sup>. Als Höchstgehalt an fettem Öl fand Verf. 6,7 %. Das Öl war von tiefbrauner Farbe, dickflüssig, doch nicht erstarrend, von mildem Geschmack und schwach ranzigem Geruch. In Äther, Chloroform, Benzol, Aceton und Schwefelkohlenstoff war es leicht löslich, schwieriger lösten Alkohol und Xylol dasselbe, während Petroläther einen Teil desselben ungelöst ließ. Folgende Konstanten wurden vom Verf. ermittelt: Verseifungszahl = 193,83, Jodzahl mit Unverseifbarem 81,85, Jodzahl ohne Unverseifbares 78,37, Reichert-Meißsche Zahl 6,43, Hehnersche Zahl 85,8, Säurezahl 37,9, Acetylzahl 44,46, Glyzerin 8,3 %, unverseifbare Substanzen 12,78 %. Als prozentische Zusammensetzung ergab sich aus den gefundenen Werten 7,93 % Palmitin, 79,29 % Olein und 12,78 % unverseifbare Bestandteile.

1. Ztschr. f. angew. Mikroskop. 1905, 259.  
1904, 588.

2. Pharm. Journ.

3. Arch. d. Pharm. 1905, 638.

## Polygonaceae.

Zur Wertbestimmung der *Radix Rhei* empfehlen auch Caesar u. Loretz<sup>1</sup> die kolorimetrische Wertbestimmung nach Tschirch<sup>2</sup>, sowie die Methode zur Prüfung des Rhabarbers auf Rhapontik von letzterem (s. unten).

*Nachweis von Kurkuma im Rhabarberpulver*; von Arzberger<sup>3</sup>. Verf. besprach die für diesen Zweck bisher bekannt gewordenen Methoden und empfahl dann folgende: 1. Das zu untersuchende Pulver wird in einem Reagensglase mit Chloroform erwärmt und mit der abfiltrierten Lösung ein Streifen Filtrierpapier befeuchtet. Die Lösung ist meist farblos, bei manchen Rheumsorten zeigt sie jedoch eine schwache Gelbfärbung, durch welche man sich nicht irreführen lassen darf. Sodann taucht man das trocken gewordene imprägnierte Filtrierpapier in eine salzsaure Borsäurelösung. Bei Vorhandensein von Kurkuma tritt eine schöne Rosafärbung auf. 2. Etwa 0,10 g des zu untersuchenden Pulvers befeuchtet man auf einem Stück Filtrierpapier mit Äther, läßt letzteren abdunsten und betupft hierauf die Rückseite des Papiers mit einigen Tropfen einer heißen Lösung von Borsäure in konzentrierter Salzsäure. Auch hier tritt bei Anwesenheit von Kurkuma eine Rosafärbung auf, die sich auf Zusatz von Ammoniak in eine schöne Blaufärbung verwandelt.

*Über die Rhaponticwurzel*; von A. Tschirch und U. Cristofolletti<sup>4</sup>. Aus einer aus Österreich bezogenen Droge konnten Verf. das Glykosid Rhaponticin, spaltbar in Rhapontigenin und d-Glykose, Chrysophansäure und ihren Methyläther, Tetrahydromethoxychrysophanol sowie ein Anthraglykosid isolieren, welches bei der Hydrolyse Tetrahydromethoxychrysophanol und d-Glykose lieferte, wobei außerdem Rheumrot und Rheonigrin entstand. Das Glykosid Rhaponticin ist identisch mit dem von Hornemann<sup>5</sup> aufgefundenen Rhaponticin, sowie mit dem Rhapontin von Hesse<sup>6</sup> und dem Ponticin von Gilson<sup>7</sup>. Rhapontigenin ist farblos, enthält zwei Hydroxyl- und eine Methoxylgruppe und besitzt die Formel  $C_{17}H_{24}O_5$ . In den Wurzeln von in Bern kultiviertem Rheum Rhaponticum ließen sich nur Rhaponticin, Chrysophansäure und Spuren von Anthraglykosiden gewinnen. Da dem Rhapontic Emodin und dessen Glykosid fehlen, so ist er gegenüber dem chinesischen Rhabarber minderwertig.

*Ein einfaches Mittel, Rhapontik von Rhabarber zu unterscheiden*; von A. Tschirch<sup>8</sup>. Es war bisher nicht ganz leicht, gepulverte Rhapontikwurzel (*Rad. Rhei austriac.*) von gepulvertem Rhabarber zu unterscheiden. Verf. gründet ein ganz einfaches Verfahren zur

1. Caesar u. Loretz, Halle, Geschäftsbericht 1905, Sept.

2. Dies. Bericht 1904, 111.

3. Ztschr. d. Allg. österr. A.-V. 1905,

271.

4. Arch. d. Pharm. 1905, 443.

5. Berl. Jahrb. f. d. Pharm.

1822, 252.

6. Dies. Bericht 1899, 130.

7. Bull. de l'acad. roy.

de méd. de Belg. 1903.

8. Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm.

1905, 253.

Unterscheidung auf die Tatsache, daß nur in der Rhapontikwurzel Rhaponticin enthalten ist, nicht im Rhabarber. Das Rhaponticin ist übrigens, wie Verf. mit Christofolletti gefunden hat, identisch mit dem Rhapontin von Hesse und dem Ponticin von Gilson (s. oben). Das Rhaponticin ist ein prachtvoll kristallisierendes farbloses Glykosid der Formel  $C_{21}H_{34}O_8$ , das besonders durch seine Unlöslichkeit in Äther charakterisiert ist, und hierauf hat Verf. die Unterscheidung gegründet. 10 g des fraglichen Pulvers werden eine Viertelstunde mit 50 ccm verdünntem Alkohol gekocht und dann filtriert. Das Filtrat wird auf 10 ccm eingedampft und nach dem Erkalten mit 10–15 ccm Äther geschüttelt. Der Auszug aus echtem Rhabarber ist auch nach 24 Stunden noch klar, aus dem Rhapontikauszuge hat sich in dieser Zeit ein beträchtlicher kristallinischer Bodensatz abgesetzt, der, wie die mikroskopische Beobachtung zeigt, aus farblosen nadelartigen Prismen besteht und sich bei längerem Stehen noch weiter vermehrt, so daß schließlich der Boden des Gefäßes von einer Kristallkruste bedeckt ist. Filtriert man den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser und trocknet, so erhält man Kristalle, die sich mit Schwefelsäure purpurrot färben. Die Farbe schlägt bald in Orange um. Eine untersuchte Rhapontikwurzel enthielt 1,42 % Rhaponticin.

Bei der chemischen *Untersuchung des Rhizoms von Polygonum bistorta* konnte L. F. Iljin<sup>1</sup> zwei Gerbstoffe isolieren, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Äther-Alkohol von einander trennen lassen. Sie sind beide amorph, leicht löslich in Wasser und Alkohol und werden aus der wässerigen Lösung von Hauptpulver rasch aufgenommen, wobei sie dasselbe verschieden färben. Sie unterscheiden sich ferner durch ihr kryoskopisches Verhalten und ihr Drehungsvermögen. Der Verf. gibt den beiden Gerbstoffen die Formeln  $C_{28}H_{34}O_{18}$  und  $C_{26}H_{30}O_8$ . Der eine ist dem Tormentill- und dem Eichenrinden-Gerbstoff ähnlich, der andere mehr dem Ratanhiagerbstoff.

*Rumex Hymenoccephalus* ist ein Knollengewächs, das in New Mexico (Vereinigte Staaten) unter dem Namen Canaigre bekannt ist. Nach Zimmermann<sup>2</sup> enthält es 10 % Zucker, darunter 8 % Saccharose. Dieses perennierende kartoffelähnliche Gewächs wird in dünnen heißen Ländern wildwachsend angetroffen. Es verträgt eine zeitweilige Kälte von  $-19^{\circ}\text{C}$ . und eine Hitze von  $49^{\circ}\text{C}$ . im Schatten. Sein Anbau stellt sich für Amerika zu teuer wegen der hohen Arbeitslöhne, da seine Pflege hauptsächlich Handarbeit erfordert. Die Kultur dieser Pflanze würde sich zu einer lohnenden gestalten, wenn es gelänge ein Verfahren zu finden, nach dem der Zucker und der Gerbstoff (Rheo-Gerbsäure), der zu 23,5 % vorhanden ist, gewonnen werden kann.

1. Inauguraldissert. St. Petersburg 1905.

2. Centralbl. f. d. Zucker-Industr. 1905, No. 20; d. Pharm. Centralh.

## Pomaceae.

*Sind Vogelbeeren giftig?* Von L. van Itallie<sup>1</sup>. Zu wiederholten Malen ist in der Literatur auf die Giftigkeit der Beeren von *Sorbus aucuparia* L. hingewiesen, und vornehmlich scheint man die Parasorbinsäure als den Träger des Giftes zu betrachten. Zur Klärung der Sache hat Verf. gemeinsam mit Nieuwland die Beeren einer chemischen und physiologischen Untersuchung unterworfen; dieselbe richtete sich auf das Vorhandensein von Blausäure — in den Samen — und von Parasorbinsäure — im Fruchtfleisch. Das Gewicht von 100 Beeren betrug 53 g, das von jeder einzelnen Beere also 530 mg, die Menge Saft nach dem Pressen 80–85 %. Aus 2,5 kg Vogelbeeren wurden 46,2 g (lufttrockene) Samen erhalten, von denen 1100 Stück 435 mg wogen, sodaß in den 2,5 kg Beeren etwa 10600 Samen vorhanden waren, und da 2,5 kg etwa 4700 Beeren enthielten, dürfte die Anzahl Samen in einer Beere durchschnittlich 3 betragen. 63,75 g der vorsichtig getrockneten, mit Petroleumäther behandelten Samen lieferten 13,99 g fettes Öl und 48,31 g Pulver. In 10 g des Pulvers wurden 7,29 mg Blausäure gefunden. Berechnet man, daß 10 g des getrockneten Pulvers einer Menge von 1100 g (etwa 2000 Stück) Beeren entsprechen, so kann von einer eigentlichen Giftigkeit derselben nicht die Rede sein. Das Fruchtfleisch war frei von Blausäure. Die Menge Parasorbinsäure kann gleichfalls nicht für die Giftigkeit der Beeren verantwortlich gemacht werden, 2,5 kg enthielten noch nicht 1 g. Diese Menge wurde mit Weißbrod an eine weiße Maus verfüttert; das Tier starb erst nach sechs Tagen (vermutlich an der kumulativen Wirkung der Parasorbinsäure). Weiße Ratten und Mäuse wurden mit einer Mischung von Vogelbeeren, Mehl und Zucker gefüttert; alle Tiere blieben am Leben. Nach diesen Resultaten darf wohl nicht auf eine Giftigkeit der Vogelbeeren geschlossen werden, namentlich dürfte die Menge derselben, in der sie event. von Kindern gegessen werden, keine Gefahr in sich schließen, und unmotiviert wäre die Verbannung des Baumes aus den öffentlichen Anlagen.

## Ranunculaceae.

Chevalier<sup>2</sup> berichtete über überaus *alkaloïdreiche Aconitum-Knollen*, welche aus Canada stammten. Er fand in 1 kg 3,78 g kristallisierten Aconitins und 5,8 g eines amorphen Aconitins vom Schmelzp. 204,5°, das nach seinem Verhalten gegen den polarisierten Lichtstrahl dem Javakonitin glich. Gewöhnlich findet man nach den Angaben des Verf. 2,0–5,0 g Gesamtalkaloïd in 1 kg Aconitknollen. Die Stammpflanze der Knollen wurde noch nicht bestimmt. Verf. wies darauf hin, daß die Verwendung solcher alkaloïdreichen Drogen zur Herstellung von Extrakt, Tinktur u. s. w. unter Umständen verhängnisvoll sein kann.

1. Pharm. Weekbl. 1906, No. 51.

2. Bull. gén. de Thérap. 1905, 713.



*Die Aconitum-Arten Indiens*, eine Monographie von Otto Stapf. In der indischen Pharmakopöe spielen die an Aconitin und Pseudoaconitin reichen Knollen der himalayatischen Aconiten eine nicht unbedeutende Rolle. Man nahm bisher allgemein an, daß sie von einer durch Seringe als *Aconitum ferox* beschriebenen Art abstammten. Da sich aber der Aconitingehalt verschiedener Muster der in den Handel gebrachten Knollen sehr wechselnd erwies, da in einzelnen Fällen gar kein Aconitin, sondern nur ein ungiftiges bitteres Alkaloid, das *Atisin*, gefunden wurde, so mußte die Herkunft der Droge von einer einzigen Stammpflanze mehr als zweifelhaft erscheinen. Verf. zeigte, daß es außer dem einjährigen *Aconitum gymnantrum* in Indien drei Spezies der Sektion *Lycotomonum* und 20 Spezies der Sektion *Napellus* gibt, welche letztere unserer einheimischen gewöhnlichen Spezies mehr oder weniger nahe stehen und nur mit Schwierigkeit und unter Beachtung aller Charaktere, unter anderen der Anatomie der Knollen und deren Geschmacksqualität, unterschieden werden können. Sind doch die querlamellierten Seitenflächen der Samen, durch welche Hooker *A. ferox* von *A. Napellus* unterscheiden wollte, allein der Stapfschen Spezies eigen. Übrigens zeigt sie auch *A. Napellus*, nur vielleicht etwas minder entwickelt. Von vielen dieser Spezies ist nun über die chemische Beschaffenheit des Knollen wenig oder nichts bekannt. Nur bitter und atisinhaltig haben sich die von *A. heterophyllum* und *A. palmatum*, beides Spezies aus der Verwandtschaft des *A. Anthora*, erwiesen. Die sicher giftigen Arten gehören alle zur Verwandtschaft des *A. Napellus*; es sind die folgenden: *A. spicatum*, *laciniatum*, *ferox*, *Falconeri*, *lethale*, *Balfourii* und *deinorhizum*. Die als Handelsdroge vor allen in Frage kommende Form ist zweifelsohne *A. spicatum*. Es kann nun nicht Wunder nehmen, wenn es auch jetzt, nachdem die Stapfsche Monographie fertig vorliegt, noch mit großen Schwierigkeiten verbunden ist, die einander so nahe stehenden Arten zu bestimmen und sicher auseinander zu halten. Solms z. B. wurde bei einem Bestimmungsversuche zweier aus Wien und Hamburg nomine *A. ferocis* erhaltener Sätze des Straßburger Gartens dadurch irregeführt, daß Hooker für *A. ferox* »testa plaited«, für *A. Napellus* »testa smooth« angibt, was in dieser Form nicht zutrifft. Er kam zu der zweifellosen Bestimmung als *A. Falconeri*. Aber Stapf, dem er Proben übersandte, erkannte darin bloßes europäisches *A. Napellus*. Die indischen Arten scheinen in unseren Gärten überhaupt nicht oder nur schwer zu gedeihen; eine von Prain in Calcutta erhaltene Pflanze kümmerst derart, daß sie noch keine gut entwickelte Blüte gebracht hat, und in Kiew soll es damit nicht besser stehen.

*Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes in Tubera Aconiti* empfehlen Caesar u. Loretz\* folgende Methode: 7 g mittelfein

1. Ann. of the Royal botan. Garden Calcutta 1905, 10; d. Botan. Ztg. 1906, 88.

2. Caesar u. Loretz, Halle, Geschäftsbericht 1905, Sept.

gepulverte Aconitknollen werden in einer Arzneiflasche von 200 ccm Inhalt mit 70 g Äther und 5 g 15%ig. Natronlauge bei halbstündiger Mazeration oft und kräftig durchgeschüttelt, danach soviel als möglich vom Ätherauszuge durch einen Wattebausch in eine Arzneiflasche von 100 ccm Inhalt abgegossen, der Ätherauszug mit etwa 1 g Wasser versetzt<sup>1</sup> und tüchtig durchgeschüttelt, danach einige Zeit der Ruhe überlassen, um nach völliger Klärung 50 g davon (oder soviel möglich, je 10 g — 1 g Pulver) in eine Arzneiflasche von 100 ccm Inhalt abzugießen und nacheinander mit 15—10—10 g 1%ig. Salzsäure im Scheidetrichter auszuschütteln. Die in einer Arzneiflasche von 100 ccm Inhalt vereinigten ev. filtrierten sauerwässrigen Auszüge werden hiernach mit Ammoniak eben alkalisiert und nacheinander mit 15—10—10 g Chloroform in einem Scheidetrichter ausgeschüttelt, die einzelnen Chloroformauszüge durch ein doppeltes, glattes Filter von 3—4 cm Durchmesser in ein zuvor tariertes Erlenmeyerkölbchen von ca. 100 ccm Inhalt filtriert, Chloroform im Dampfbade abdestilliert oder abgedunstet, dann im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Bei 50 g Ätherauszug wird so der Alkaloidgehalt in 5 g Aconitknollen gefunden. Zur titrimetrischen Prüfung wird das gefundene Alkaloid in einigen Kubikzentimetern absoluten Alkohols gelöst, mit ca. 20 ccm Wasser und einigen Tropfen Hämatoxylinkölung, dann bis zur Neutralisation mit  $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure versetzt. Jeder Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure sättigt 0,0645 g Aconitin.

*Über Geschichte, Vorkommen, Benennung, Wachstum und Bau, Einsammlung, Kultur und dergl. der Hydrastis canadensis und ihr Rhizom;* von A. Henkel und C. F. Klugh<sup>1</sup>.

*Über einige Verfälschungen des Rhizoma Hydrastis.* Nach den Einzelbeschreibungen des morphologischen und anatomischen Baues der verschiedenen, allerdings im allgemeinen nur selten beobachteten Verfälschungen des Hydrastis-Rhizoms gaben Hartwich und Hellström<sup>2</sup> folgende tabellarische Übersicht zur schnellen Erkennung der Ersatzdrogen an: I. Rhizome und Wurzeln von dikotylen Pflanzen. Gefäßbündel des Rhizoms kollateral. A) Am Anfang des sekundären Xylem des Rhizoms reichliches Libriform. a) Markstrahlen breit, ihre Zellen dünnwandig. Sekretzellen fehlen. Das Rhizom ist von einem dünnen Kork bedeckt. In der Wurzel kein Libriform. *Hydrastis Canadensis*. b) Markstrahlen breit, ihre Zellen dickwandig und getüpfelt. Sekretzellen vorhanden. Rhizom nur mit der Epidermis bedeckt. In der Wurzel reichlich Fasern. *Aristolochia Serpentaria*. B) Libriformfaser in den Xylemstrahlen auf den Seiten. In der Wurzel reichlich Fasern. *Leontice thalictroides*. C) Gefäße im Xylem sehr spärlich. Im Parenchym Gerbstoffzellen. *Stylophorum diphyllum*. D) In der Rinde Steinzellen. Stärkekörner doppelt so groß als bei Hydrastis. *Jeffersonia di-*

1. Drugg. and Medicinal Plant Investigations, Washington 81 Decemb. 1904; Pharm. Centralh. 1905, 813. 2. Apoth.-Ztg. 1905, 845.

*phylla*. II. Rhizome und Wurzeln von monokotylen Pflanzen. Gefäßbündel des Rhizoms konzentrisch. A) Im Parenchym Oxalatrappiden und Öl. Die Gefäßbündel des Rhizoms ohne Fasern. *Trillium sessiliflorum*. B) Ohne Oxalat und ohne Öl im Parenchym. Gefäßbündel oft mit einigen stark verdickten Fasern. Zellen der Wurzelendodermis stark hufeisenförmig verdickt, vor dem Xylem mit Durchlaßzellen. *Cypripedium pubescens*.

*Athyrium Filix femina*, eine Verunreinigung der Rhizome von *Hydrastis canadensis*; von C. Hartwich<sup>1</sup>. Auf eine Verunreinigung oder Verfälschung der Rhizome von *Hydrastis canadensis*, die ihm von Bohny, Hollinger & Co. in Basel zugestellt wurde, machte Verf. aufmerksam. Es handelt sich um das Rhizom von *Athyrium Filix femina* (L.) Roth. Da dieser Farn auch in Nordamerika vorkommt, wird man annehmen dürfen, daß sein Rhizom schon in der Heimat unter die Droge gelangt. Es ist von letzterer sehr leicht makroskopisch zu unterscheiden durch die bogenförmig aufgerichteten Wedelbasen, welche das Rhizom sofort von einem Farnkraut stammend charakterisieren. Die Farbe ist ein schmutziges Braun. Das Rhizom hat zahlreiche Wurzeln, die nicht dicker als 1 mm werden. Der Querschnitt durch die Wedelbasen läßt die öfters abgebildeten zwei länglichen Gefäßbündel erkennen und durch das Rhizom einen Kreis von Gefäßbündeln, die Wurzel ein solches im Zentrum gelegen. Alle Gefäßbündel haben, wie bei den Farnen normal, das Xylem im Zentrum, das Phloëm peripher gelegen. Der Tabelle (s. oben) wäre hinzuzufügen: III. Rhizom eines Farnkrautes. Gefäßbündel konzentrisch. Phloëm peripher gelagert, Xylem in der Mitte. *Athyrium Filix femina* (L.) Roth.

Zur Bestimmung des Hydrastingehaltes in *Rhizoma hydrastis canadensis* empfehlen Caesar u. Loretz<sup>2</sup> folgende Methode: 6 g feinstgepulverte Wurzel, 100 g Äther, 20 g Petroläther, 5 g Salmiakgeist (10%ig) werden in einer Arzneiflasche von 200 g Inhalt bei halbstündiger Mazeration oft und kräftig durchgeschüttelt, darauf mit 5–6 g Wasser versetzt, nochmals geschüttelt und 100 g (= 10 g Wurzel) durch fettfreie Watte abgegoßen, diese nacheinander mit 20–10–10–10 ccm  $\frac{1}{2}$ %iger Salzsäure so ausgeschüttelt, daß nach jedesmaliger Ausschüttelung und Trennung der beiden Flüssigkeiten die wässrige in die Arzneiflasche filtriert wird. Hiernach werden, um eine kristallinische Ausscheidung des Hydrastins zu verhindern, die vereinigten sauerwässrigen Ausschüttelungen zunächst mit 30 ccm Äther durchgeschüttelt, dann erst mit q. s. Salmiakgeist übersättigt, sofort kräftig durchgeschüttelt und darauf nacheinander noch mit 20–10–10 ccm Äther ausgeschüttelt. Die Ausschüttelungen werden — um Ausscheidung von Hydrastin zu vermeiden rasch — so vorgenommen, daß man nach jedesmaliger Ausschüttelung und Trennung der beiden Flüssig-

1. Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1905, 440.

2. Caesar u. Loretz, Halle, Geschäftsbericht 1905, Sept.

keiten die untere wässrige in die Arzneiflasche ablaufen läßt und den Äther in einen zuvor genau tarierten Erlenmeyerkolben von ca. 200 g Inhalt durch ein glattes, doppeltes Filter von 3—4 cm Durchmesser filtriert. Der Äther wird abdestilliert (oder, falls man ihn nicht auffangen will, abgedampft), der Rückstand bei 100° C. im Trockenschrank getrocknet und nach halbstündigem Stehenlassen im Exsikkator gewogen. Das gefundene Gewicht mit 20 multipliziert, ergibt den Prozentgehalt an Hydrastin.

Als Blausäure liefernde Pflanze ist von L. van Itallie<sup>1</sup> noch *Thalictrum aquilegifolium* erkannt. Die Blausäure ist hierin nicht frei, sondern als Glykosid enthalten und zwar enthält die Wurzel keine, die Stengel nur wenig und die Blätter das meiste Blausäureglykosid. Außerdem enthält die Pflanze ein Enzym, welches auch das Amygdalin zu spalten vermag.

### Rhamnaceae.

Über die Gewinnung der *Cortex Cascarae sagradae* machte E. Zeig<sup>2</sup> folgende Mitteilungen: Die Einsammlungszeit dauert gewöhnlich von April bis zum Juli oder beginnt doch so bald als möglich nach der Regenperiode, da dann die Bäume den größten Saftreichtum haben und am leichtesten in Streifen geschält werden können. Um die Rinde zu gewinnen, werden, ehe der Baum gefällt ist, lange Einschnitte in Abständen von 2—4 Zoll rings um den Stamm gemacht und dann bis auf ungefähr 1 Fuß über der Erde abgeschält. Darauf wird der Baum gefällt und die Rinde auch von den Zweigen in ähnlicher Weise abgezogen. Jetzt wird die Rinde recht vorsichtig getrocknet und zwar meistens im Schatten, um eine möglichst helle gelbe Farbe zu erzielen. Direktes Sonnenlicht würde die Innenrinde dunkel färben. Die letztjährige Ernte soll etwa 1½ Millionen Pfund (englisch) betragen haben. Zur Gewinnung von 1 Million Pfund ist die Fällung von etwa 100 000 Bäumen nötig, da an eine Neubildung der Rinde nicht gedacht werden kann. Es leuchtet demnach ein, daß die Droge in absehbarer Zeit knapp und schließlich einmal ganz vom Markte verschwinden wird.

Eine neue Verwechslung von *Cortex Frangulae* wurde von W. Mitlacher<sup>3</sup> in einer Faulbaumrindensendung aus Bosnien aufgefunden. Mit Sicherheit konnte die botanische Abstammung der Rinde noch nicht festgestellt werden. Wahrscheinlich handelt es sich um die Rinde von *Rhamnus carniolica*. Die frische Rinde bildet silbergraue bis graubraune, innen gelb- bis rotbraune Stücke. Die älteren Stücke der unechten Rinde zeigen dickrissige Borken, was ein wesentlicher Unterschied gegenüber Rh. Frangula ist, deren Rinde keine Borke hat. Es genügen aber nicht die makroskopisch

1. Archiv der Pharm. 1905, 553 u. Journ. de Pharm. et de Chim. 1905, No. 8. 2. D.-Amer. Ap.-Ztg. 1905, No. 7; d. Pharm. Ztg. 1905, 846.

3. Pharm. Post 1905, No. 52; d. Pharm. Ztg. 1905, 1096.

wahrnehmbaren Abweichungen; die Differenzierung erfordert vielmehr eine mikroskopische Untersuchung der Gewebsform, für welche Mitlacher die nötigen Anhaltspunkte gegeben hat.

*Wertbestimmung der Cortex Frangulae*; von A. Panchaud<sup>1</sup>. Zur kolorimetrischen Emodinbestimmung hydrolisiert man nach Tschirch<sup>2</sup> in der für Rhabarber angegebenen Weise die in der Droge sich befindenden Glykoside mit verdünnter Schwefelsäure, äthert die freien Oxymethylantrachinone aus und entzieht diese mittels wässriger Kalilauge der Ätherlösung. Durch Vergleichung der Farbnuancen der Lösung in geeigneter Verdünnung mit einer eingestellten Emodinlösung wird dann der Emodingehalt berechnet. Bei Frangulasorten verschiedener Provenienz und verschiedenen Alters fand jedoch Panchaud, daß die resultierenden alkalischen Lösungen nicht rein kirschrot, wie die Normalemodinlösungen sind, sondern einen Stich ins Gelbe besitzen, ja sogar direkt gelbbraun sein können. Läßt man aber die Urlösung (1 : 10000) 12—24 Stunden stehen und nimmt dann die Verdünnung wiederum vor, so bemerkt man einen wesentlichen Farbenumschlag nach kirschrot, und ein Vergleich mit der Normallösung ist dann möglich. Da infolge regerer Nachfrage nach der Rinde und gleichzeitiger Entwertung des Holzes in neuerer Zeit vielfach alte, schwere Rinden der wertvolleren jungen, dünnröhrigen Droge untergemischt werden, erscheint eine Prüfung derselben auf Emodin sehr angebracht, denn nach Panchauds Untersuchungen schwankte der Emodingehalt zwischen 1 % bei alter Rinde (1,7—1,85 mm dick) und 3,8 % bei schöner, junger Rinde (1,1—1,2 mm dick; das D. A.-B. IV erlaubt bis zu 1,5 mm dicke Rinden). Durchschnittlich enthält junge Rinde, d. h. dünnröhrige Droge mit nur vereinzelt dicken Röhren, 3,3 % Emodin. Während der Extraktion der Rinde sieht man denn auch schon ganz erhebliche Unterschiede. Die Auszüge der mittelalten und alten Rinden sind gelbrot bis purpurrot, und die extrahierte Rinde hält einen purpurroten Farbstoff zurück, während die jungen Rinden nach der Extraktion weiß werden. Verf. hat die Methode Tschirohs auch herangezogen, um zu konstatieren, wie weit Wasser imstande ist, der Rinde die Anthraglykoside und die bereits freien Oxymethylantrachinone zu entziehen, und fand hierbei, daß selbst dreimaliges, langandauerndes Kochen der Rinde nur etwa die Hälfte der wirksamen Bestandteile entzieht.

*Die quantitative Bestimmung der in der Faulbaumrinde enthaltenen wirksamen Stoffe*; von M. J. Warin<sup>2</sup>. Die abführenden Stoffe der Faulbaumrinde sind die von Aweng und Tschirch näher studierten Anthraglykoside. Um die Menge dieser Anthraglykoside zu bestimmen, empfiehlt Verf. an Stelle der von Tschirch empfohlenen Emodinlösung als Vergleichsflüssigkeit eine Nickelsalzlösung als Titerflüssigkeit anzuwenden und verfährt folgendermaßen: 1,0 g Nickel wird in 5 ccm einer Mischung von 1 T.

1. Schweiz. Wochenschr. 1905, 518.

2. Dies. Bericht 1904, 111.

3. Journ. de Pharm. et Chim. 1905, 253.

Salpetersäure und 3 T. Salzsäure gelöst und mit destilliertem Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Diese Lösung entspricht 0,01 Emodin, das in schwach alkalischem Wasser gelöst ist. Andererseits werden 0,5 g Faulbaumrindenpulver mit 50 cc meiner 0,5 % ig. Soda-lösung unter häufigem Schütteln stehen gelassen und 10 ccm des Filtrats auf 100 ccm mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Ausgehend nun von der Tatsache, daß die grüne Farbe der Nickellösung mit der rosaroten Emodinlösung komplementär ist, läßt Verf. die Emodinlösung in einem graduierten Zylinder soweit verdünnen, daß beim Durchfallen des Lichtes durch beide Flüssigkeiten die Farben neutralisiert werden, und berechnet aus dem Grad der Verdünnung die Menge des Emodins.

### Ribesiaceae.

Eine Blausäure liefernde Verbindung in den Johannisbeersträuchern hat L. Guignard<sup>1</sup> aufgefunden. Sowohl in *Ribes rubrum* als auch in *Ribes aureum* fand Verf. dasselbe blausäureliefernde Glykosid. In *Ribes nigrum* und anderen Ribesarten konnte es nicht nachgewiesen werden, in einigen Ribesarten jedoch wechselnde Mengen von Emulsin.

### Rosaceae.

Zur Charakteristik der *Agrimonia Eupatoria*, welche in neuerer Zeit in den Teegemischen verschiedener Kurfürscher häufiger angetroffen werden soll, gab W. Mitlacher<sup>2</sup> über die Struktur der Blätter die Unterscheidung der Droge erleichternde Merkmale.

*Cliffortia linearifolia* wird in Rhodesia unter dem Namen »Hlatu matyeni« oder »Gara makwe« in Form von Abkochungen gegen Dysenterie angewandt. Sie besitzt nach Holmes<sup>3</sup> adstringierende Bestandteile. Eine nahe Verwandte, *Cliffortia ilicifolia*, wird von den Buren als »Dorntee« bezeichnet und als erweichendes und hustenlösendes Mittel benutzt.

Über die Entstehung und Zusammensetzung des ätherischen Öles der Wurzel des Benediktenkrautes; ein neues Glykosid und ein neues Enzym; von Em. Bourquelot und H. Hérissé<sup>4</sup>. Der charakteristische Geruch der Wurzel des Benediktenkrautes (*Geum urbanum* L.) wird erst bemerkbar, wenn man die Wurzel zwischen den Fingern verreibt, während die unverletzte frische Wurzel geruchlos ist. Dieses Verhalten der Wurzel deutet darauf hin, daß das ätherische Öl erst durch Einwirkung eines Enzyms auf ein Glykosid entsteht, was durch diesbezügliche Untersuchungen bestätigt wurde. Das ätherische Öl besteht zum größten Teil aus Eugenol. Eine analoge Spaltung des Glykosids der Benediktenwurzel ließ sich durch Emulsin, Invertin und die Enzyme des

1. Bull. des scienc. pharmacol. 1905, 187.

2. Pharm. Post, 1905,

655.

3. Pharm. Journ. 1904, 894.

4. Compt. rendus 140, 870—72.

*Aspergillus niger* nicht erzielen, das Enzym der Wurzel von *Geum urbanum* ist demnach ein spezifisches Enzym. Es ist unlöslich in Wasser und in anderen, ebenfalls Eugenol produzierenden Pflanzen bisher nicht aufgefunden worden. Verf. schlagen vor, dieses Enzym *Gease*, das aus dem alkoholischen Extrakt der frischen Wurzeln durch Äther in Form von Sphärokristallen fällbare Glycosid *Geism* zu nennen.

### Rubiaceae.

*Über die historischen Studien eines Jesuiten über die älteste Geschichte der Chinarinde (Jesuitenrinde);* von A. Tschirch<sup>1</sup>

*Kritische Studien zur ältesten Geschichte der Chinarinde;* von Josef Rompel<sup>2</sup>.

*Beiträge zur Kenntnis der falschen Chinarinden;* von A. Aschner<sup>3</sup>.

*Die Rotfärbung der Chinarinde;* von A. Tschirch<sup>4</sup>. Verf. machte die Beobachtung, daß Kolantüsse beim Durchschneiden sich alsbald rot färben auf der Schnittfläche, daß aber diese Rotfärbung unterbleibt, wenn die Nüsse einige Zeit im Wasser von 80° gelegen haben, und ferner, daß die Rinde des Chinabaumes unmittelbar nach dem Ablösen farblos ist, sich aber bereits nach 65 Sekunden rötet. Durch 4 Versuchsreihen stellte Verf. fest, daß die Rötung der Chinarinde unterbleibt, wenn man 1. abgeschnittene Zweige sofort in Wasser von 80° für die Zeit von mindestens 1/2 Stunde hineinbringt, 2. abgeschnittene Zweige sofort in Dampf von 80° für 1/2 Stunde hineinbringt, 3. dünne Zweige der lebenden Pflanze vor dem Abschneiden 1/2 Stunde in Wasser von 80° einbiegt. Die abgelöste Rinde bleibt farblos auch nach dem Trocknen, sogar nach dem Trocknen in der Sonne. Dagegen tritt nachträglich Rötung ein, wenn die Zweige nicht in Dampf, sondern nur in einen Trockenschrank von 80° oder von 100° gebracht wurden. Es hängt dies sicher mit der schlechten Wärmeleitung der Luft zusammen. Hieraus geht hervor, daß ein Enzym, das bei 80° in 15–30 Minuten zerstört wird, die Rötung der Chinarinde bewirkt.

*Mikrochemische Untersuchung von Chinarinde;* von P. van Leersum<sup>5</sup>. Die Methode beruht auf der Löslichkeit der Chinalkaloide in Benzol oder Chloroform nach Freimachung derselben durch Ammoniak. Etwa 1 mg sehr fein gepulverte Rinde werden in einem kleinen Reagensröhrchen mit Ammoniak eben angefeuchtet und darauf einige Minuten mit etwa 2 ccm Benzol oder Chloroform erwärmt. Das Benzol wird abgegossen und, wenn nötig, die Rinde nochmals mit etwa 1 ccm Benzol ausgezogen. Die ganze Menge Benzol wird nun in einer kleinen Glasschale auf dem

1. Apoth.-Ztg. 1905, 667.

2. 14. Jahresber. d. öffentl. Privat-

gymnasiums an der Stella matutina zu Feldkirch 1905, 8. 3. Dissertation, Zürich, 1904.

4. Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1905, 125.

5. Pharm. Weekbl. 1905, No. 21.

Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand mit verdünnter Essigsäure aufgenommen. Die essigsäure Lösung wird gleichfalls vorsichtig zur Trockne verdampft und der Rückstand in Wasser gelöst. In dieser wässerigen Lösung kann das Chinin auf einem Uhrglase mit Natriumtartrat, oxalsaurem und chromsaurem Kalium deutlich nachgewiesen werden. Nachdem sich die Salze am Rande des Tropfens gut abgesetzt haben, wird die Mutterlauge mit einem Stückchen Filtrierpapier fortgenommen, der Rückstand einige Male gut ausgewaschen und zur Kontrolle mit dem festen kristallinen Rückstande die Herapathitreaktion angestellt. Zur Herapathitreaktion eignet sich am besten eine Mischung von gleichen Teilen Wasser, Alkohol und Essigsäure, die mit Jodjodkalium hellgelb gefärbt ist. An den Rand eines Probetropfens dieser Mischung wird, nach Zugabe einer Spur Schwefelsäure, das ausgewaschene Salz gebracht, und rasch treten die sehr schön dichroitischen Plättchen auf. Auf diese Weise konnte in 0,5 mg Ledgerianarinde von folgendem Gehalt sehr schön das Chinin nachgewiesen werden: 1. Chinin 5,31 %, Cinchonidin 0,60 %, Cinchonin + amorph. Alk. 1,35 %; 2. Chinin 4,62 %, Cinchonidin 0,68 %, Cinchonin + amorph. Alk. 4,58 %. Die Anwendung dieser Methode auf die Untersuchung von Succirubra- oder pharmazeutischer Rinde war nicht so einfach, weil der Gehalt an viel Nebenalkaloiden die Herapathitreaktion verhinderte. Um das Chinin in der einen oder anderen löslichen Form auf dem Uhrglase rein zu erhalten, konnte die Trennung des Chinins und Cinchonidins als Tartrat von Chinidin und Cinchonin nicht bewerkstelligt werden, weil viel Cinchonidin gleichfalls die Reaktion behindert. Um nun auch dieses auszuscheiden, wird die wässrige Lösung des essigsäuren Rückstandes einer fraktionierten Fällung mit Natriumbikarbonat unterworfen, wobei das Chinin zuerst niedergeschlagen wird. Schüttelt man nun diese Flüssigkeit mit möglichst wenig Äther aus, dann geht das Chinin in Lösung und bleibt nach dem Verdampfen auf einem Uhrglase zurück. Dieser Rückstand wird in verdünnter Essigsäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Durch Zusatz von Kaliumoxalat an den Rand des Probetropfens konnten Kristalle von Chininoxalat erhalten werden, welche die Herapathitreaktion gaben. Nach vieler Mühe gelang es in vier Fällen aus 1 mg Succirubrarinde das Chinin als Oxalat abzuscheiden, das die Herapathitreaktion gab. Die Prozentsätze waren: Chinin 1,95, 1,68, 1,62, 1,44; Cinchonidin 1,10, 1,96, 0,89, 2,36; Cinchonin + amorph. Alk. 4,94, 3,48, 4,05, 3,02.

Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes in *Cortex Chinæ* empfehlen Caesar und Loretz<sup>1</sup> folgende Methode: 2,5 g feines oder grobes lufttrockenes Pulver, 2 ccm Acid. hydrochlor. pur. (25 % ig), 20 ccm Aqua destillata werden in einer 200 ccm fassenden Arzneiflasche 10 Minuten im Dampfbade erhitzt, nach dem Erkalten 50 g Äther und 25 g Chloroform zugesetzt, einmal kräftig durchgeschüttelt

1. Caesar & Loretz, Halle, Geschäftsber. 1906, Sept.



dann mit 5 ccm Liq. Natr. caustic. (15%ig) übersättigt und das Gemisch 10 Minuten hindurch anhaltend und kräftig geschüttelt. Hierauf werden 1,5 g Tragantpulver zugesetzt und nochmals kräftig geschüttelt. Von dem nun klaren Ätherchloroformgemisch werden durch fettfreie Watte in eine zuvor sehr sorgfältig mit Salzsäure, dann mit Wasser gereinigte 200 g-Flasche 60 g (entsprechend 2 g Rinde) abfiltriert und das Filtrat zur Bestimmung der Alkaloide auf gravimetrischem oder titrimetrischem Wege wie folgt verwendet: a) gravimetrisch. Das Filtrat wird in einem Schütteltrichter nacheinander mit 20—10—10 ccm 1%iger Salzsäure ausgeschüttelt. Die sauerwässrigen Ausschüttelungen werden allemal gleich in eine Arzneiflasche von 200 ccm Inhalt filtriert und einige Tropfen der letzten Ausschüttelung in einem Reagensglase mit einem Tropfen Meyers Reagens versetzt; bei hiernach eintretender Opaleszenz mußte ein viertes Mal mit 10 ccm 1%ig. Säure ausgeschüttelt werden. Die vereinigten Filtrate werden nun mit 15 ccm Chloroform versetzt und nach dem Durchschütteln mit Liquor Ammon. caust. (nicht zu stark) übersättigt, dann kräftig durchgeschüttelt. Nach dem Absetzen wird das Chloroform durch ein doppeltes Filter in ein genau tariertes Erlenmeyerkölbchen von 100 ccm Inhalt filtriert, die wässrige Flüssigkeit nacheinander mit noch 10 und 10 ccm Chloroform ausgeschüttelt, letzteres durch obiges doppeltes Filter dem Chloroformauszuge zugefügt und das Chloroform abdestilliert (oder falls man es nicht auffangen will, verdunstet), der Rückstand bei 100° C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, alsdann gewogen. Die gefundene Gewichtsmenge gibt die Alkaloidmenge in 2 g lufttrockener Rinde, mit 50 multipliziert den Gehalt in Prozenten an. b) titrimetrisch. Vom Filtrat (60 g = 2 g Rinde) wird das Ätherchloroformgemisch durch Destillation (oder falls man dasselbe nicht auffangen will, durch Abdampfen) entfernt, der Rückstand in 10 ccm Spiritus gelöst, mit 10 ccm Äther und 30 ccm Wasser versetzt und unter jedesmaligem Umschütteln mit  $\frac{1}{10}$  N-Säure nach Zusatz von einigen Tropfen Hämatoxylinlösung titriert. Gegen Ende der Titration sind noch weitere 10 und 30 ccm Wasser zuzusetzen. Die Titration ist beendet, sobald die Flüssigkeit zitronengelbe Farbe angenommen hat. Jeder Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$  N-Säure bindet 0,0309 g Chinaalkaloide.

Zur Bestimmung des Chinins in Chinarinden empfiehlt Vigneron<sup>1</sup> ein Verfahren, welches an die Gesamtalkaloidbestimmung des Arzneibuches in folgender Weise angeschlossen werden kann: Man behandelt die aus 25 g Chinarinde gewonnenen Alkaloide mit dem 20fachen ihres Gewichtes Äther und schüttelt mit 6—7 kleinen, vorher in 98%ig. Alkohol getauchten Bimssteinstückchen durch. Durch die so zugeführte Alkoholmenge wird die Trennung des Chinins von den anderen Alkaloiden erleichtert. Man läßt nun 6 Stunden bei etwa 15° C. unter öfterem Umschütteln stehen, filtriert in ein Schälchen und läßt den Äther verdunsten. Darauf

1. Journ. de Pharm. et Chim. 1905, XXI, Nr. 4; d. Pharm. Ztg. 1905, 179.

wird der Alkaloidrückstand nochmals mit der gleichen Menge Äther 12 Stunden lang mazeriert, der Äther in dieselbe Schale abfiltriert und wieder abgedunstet. Nun gibt man 5 ccm Alkohol und 100 g kalt gesättigter wässriger Chininsulfatlösung und 10 Tropfen 1%ig. Hämatoxylinlösung zu und erhitzt auf dem Wasserbade, um die letzten Spuren von Äther sowie den Alkohol zu vertreiben, wobei man erst 2—3 ccm 10%ig. Schwefelsäure und dann nach und nach soviel 5%ig. Schwefelsäure zugibt, bis die Flüssigkeit zitronengelb geworden ist. Nach 24stündigem Stehen im Kalten kristallisiert dann lediglich Chinin- und Cinchonidinsulfat aus, doch ist die Menge des letzteren infolge der Vorbehandlung mit Äther nur gering. Die Kristalle wäscht man erst mit Chininsulfatlösung und dann mehrmals mit wenig Wasser aus, trocknet und wägt. Zur Ermittlung des Gehaltes an Chininsulfat löst man eine bekannte Menge der so erhaltenen Sulfate in kalt gesättigter, zum Kochen erhitzter Chininchromatlösung auf, fügt etwa 0,2 g in wenig Wasser gelöstes neutrales Kaliumchromat zu, läßt erkalten, filtriert von dem ausgeschiedenen Chininchromat ab und wäscht mit soviel Chininchromatlösung nach, daß 100 ccm Filtrat erhalten werden. Erscheint in demselben nach Zugabe einiger Tropfen Natronlauge ein Niederschlag, so kann die Gegenwart von etwa 4% Cinchonidinsulfat in dem vorher erhaltenen Chininsulfat angenommen werden. Gegebenenfalls würde dasselbe aus dem Chininsulfat dadurch noch herausgebracht werden können, daß man letzteres langsam mit 100 ccm kalt gesättigter Chininchromatlösung auswäscht. Dann trocknet man und wägt als  $(C_{20}H_{24}N_2O_8)CrO_4$ , welches in Sulfat umzurechnen ist. Durch Multiplikation mit 4 erhält man den Gehalt der Rinde an Prozenten Chininsulfat.

*Flache Calisaya-China* hat Howard<sup>1</sup> analysiert und darin gefunden: 5,14% Chinin, 0,24% Cinchonidin, 0,34% Cinchonin, 0,16% Chinidin und 0,56% amorphe Alkaloide. Die Rinde war von der Korksicht befreit und ähnelte am meisten den Rinden von *C. Boliviana* Weddell und *C. Calisaya* var. *morada* Planchon, von denen sie sich durch stärker punktiertes Aussehen unterschied. Die Stammpflanze ist offenbar nahe verwandt mit der *C. Calisaya* var. *morada*.

*Ein neuer Kaffeebaum von Zentral-Afrika*; von Aug. Chevalier<sup>2</sup>. Verf. beschrieb einen neuen Kaffeebaum, *Coffea excelsa* A. Chev., der bisweilen bis zu 20 m hoch wird und in den Wäldern der östlichen Zuflüsse des Chari zwischen 8° und 8° 30' nördlicher Breite vorkommt. Der Standort der im Tale des Boro, im Sultanat Snoussi, aufgefundenen Bäume war stickstoff- und natronreich, aber nahezu frei von Kali, Phosphorsäure und Kalk. Eine von Hondas ausgeführte Untersuchung der Bohnen ergab einen Gehalt von 7,66% Wasser, 1,89% Kaffein, 3,11% Gesamt-Stickstoff, 12,58% Fett und 3,75% Asche. Der geröstete Kaffee gehört in bezug auf sein Aroma zu den besten Mittelsorten.

1. Pharm. Journ. 1904, 893; d. Pharm. Centralh. 1906, 670.

2. Compt. rendus 140, 517—20.

*Xylotrechus*, ein Feind der Kaffeepflanzungen in Tonkin. Die interessanten Beobachtungen der Kolonisten in Tonkin, daß die Nähe dürrer Bambusstöcke dem Gedeihen der Kaffeepflanzungen schadet und daß die Verheerungen, welche *Xylotrechus* in ihnen veranlaßt, durch ihre Nähe noch zunehmen, wurden durch eingehende Studien, die Boutan<sup>1</sup> in dieser Richtung vornahm, bestätigt. Der Bambus dient in den Kaffeepflanzungen bekanntlich als Gehege, Bauholz, zu Decken u. s. w.; in ihm nistet sich der *Xylotrechus* mit Vorliebe ein. Man erkennt an ihm Mundlöcher von 4—5 mm, genau dieselben, welche man am Stengel der befallenen Kaffeepflanzen beobachtet. Auch ist das Bild das nämliche, wenn man diese Kanäle durchschneidet, wobei man nicht selten Larven jeden Alters erkennen kann, sowie schon erwachsene Tiere, die im Begriff sind, das Mundloch zu verlassen. Bei Anwendung trocknen Bambus soll der Kaffeepflanzer besorgt sein, jenen schlimmen Feind nicht in die Plantage einzuschleppen, also entweder den Parasit durch Eintauchen in eine Eisensulfatlösung zu vernichten oder den Bambus ganz aus der Plantage fern zu halten.

Die Kultur der *Ipecacuanhawurzel*, die in verschiedenen Ländern schon versucht worden ist, so in England und Holland, aber bisher nur zu wenig günstigen Erfolgen führte, empfiehlt K. Braun<sup>2</sup> in unseren Kolonien zu versuchen, da Klima und Bodenverhältnisse günstige seien.

Bestimmungen der Extraktausbeuten in *Radix Ipecacuanhae* ergaben folgende Resultate: Zur Bereitung von Brechwurzel-Fluidextrakt wurden 10 g Wurzel mit 100 ccm 90%ig. Weingeist 24 Stunden unter öfterem Durchschütteln stehen gelassen, nach dieser Zeit koliert, filtriert und vom Filtrat ein aliquoter Teil eingedampft, getrocknet und gewogen. Ausbeute: 8,95—8,96% bei 100° C. getrocknetes Extrakt. Zur Bereitung von Brechwurzel-Wein wurden 10 g Wurzel mit 100 ccm eines 15%ig. Weingeistes in der gleichen Weise wie beim Fluidextrakt behandelt. Ausbeute: 22,92—23,29% Extrakt. Zur Bereitung von Brechwurzel-Dauerextrakt und Aufguß wurden 10 g Wurzel mit 100 ccm einer Mischung aus 1 T. Weingeist und 20 T. Wasser in der gleichen Weise wie oben beim Fluidextrakt behandelt. Ausbeute: 22,74 bis 22,86% Extrakt. Zur Bereitung von Brechwurzel-Tinktur: 10 g Wurzel wurden mit 100 ccm 68%ig. Weingeist in der mehrfach genannten Art und Weise behandelt. Ausbeute: 19,34 bis 19,36% Extrakt. Zur Bereitung von Brechwurzel-Sirup: 10 g Wurzel wurden mit 100 ccm eines Gemisches von 5 T. Weingeist und 40 T. Wasser in der obengenannten Weise behandelt. Ausbeute: 22,45—22,88 Extrakt<sup>3</sup>.

Eine neue Yohimberinde aus dem französischen Kongogebiet. Trilles, der Vorstand der katholischen Mission im Kongogebiet, sandte an das kolonialwirtschaftliche Institut in Bordeaux eine

1. L'Union pharm. 1905, 346; d. Pharm. Ztg. 1905, 898.

2. Tropenpflanzer 1905, Nr. 4.

3. Helfenb. Annal. 1904.

Rinde, welche die Eingeborenen als Aphrodisiakum anwendeten und die von einem Baum abstammt, der in Afrika »*Endun*« genannt wird. Nach den botanischen Untersuchungen Pierr's handelt es sich hier um eine neue Spezies der Rubiaceen und wurde dieselbe von ihm *Pausinystalia Trillesii* benannt. Sie hat, wie Dubouy und Beille<sup>1</sup> mitteilen, die größte Ähnlichkeit mit der von Gilg und Schumann beschriebenen Yohimberinde; Verf. konnten aus ihr ein Alkaloid darstellen mit denselben Eigenschaften und denselben Reaktionen, wie die des Yohimbins. Auch die anatomischen Verhältnisse sind bei beiden Rinden sehr ähnlich und dennoch bei näherer Untersuchung so verschieden, daß man beide Rinden gut von einander unterscheiden kann. So sind die Parenchymzellen des Rindengewebes bei *P. Yohimbe* polygonal, vom selben Durchmesser und fast regelmäßig, die Bastfasern in Gruppen von 5–6 Elementen am äußeren Teil eines jeden Bundes vereinigt und die Markstrahlen nach außen hin sich verbreiternd; das Rindenparenchym bei *P. Trillesii* ist dagegen aus unregelmäßigen Zellen verschiedenen Durchmessers zusammengesetzt, die Elemente der Bastfasern sind zu Gruppen von 10–12 vereinigt und die Markstrahlen im ganzen Verlauf von gleichem Durchmesser.

Über die falsche Yohimberinde von *Corynanthe macroceras*; von J. Herzog<sup>2</sup>. Verf. hat die falsche Yohimberinde untersucht und aus ihr in reichlicher Menge Alkaloide isoliert, die auch Yohimbin enthalten. Letzteres ist aber in so geringer Menge vorhanden, daß es nicht mehr zum Auskristallisieren zu bringen war, es bildete vielmehr ein untrennbares Gemisch mit einem Stoffe, der sich als identisch mit den Nebenalkaloiden der echten Yohimberinde erwies. Es enthält die falsche Yohimberinde nichts anderes als das sogenannte *Yohimbenin* Spiegel. Die Elementaranalyse gab Zahlen, die mit den von Spiegel gefundenen übereinstimmen. Aussehen, Schmelzpunkt, Jodhydrat stimmten gleichfalls überein, allerdings bräunte sich das vom Verf. hergestellte Yohimbenin bereits bei 120°, bei 135° war es wie das Spiegel'sche Alkaloid vollkommen geschmolzen. Auch ein salpetersaures Salz konnte Verf. leicht herstellen. Das nur amorph erhaltene Salz gab bei der Elementaranalyse Zahlen, die sich mit der von Spiegel unter großem Vorbehalt aufgestellten Formel für das Yohimbenin ( $C_{25}H_{45}N_3O_6$ ) in keinen Zusammenhang bringen lassen.

### Sapindaceae.

Die Früchte von *Sapindus Karak* unterzog O. May<sup>3</sup> einer eingehenden pharmakognostisch-chemischen Untersuchung. Die knochenharte Samenschale wird von einer Epidermis aus 5 Reihen stark verdickten sechskantigen Säulenzellen abgeschlossen. Den Hauptteil der Schale bilden außen tangential, innen polyedrische Zellen mit sehr stark verdickten Membranen. Der Same besitzt

1. Bullet. d. scienc. pharm. 1905, 72; d. Pharm. Ztg 1905, 897.

2. Ber. d. Dtsch. pharm. Ges. 1905, 1. 3. Dissert. Straßburg 1905.

kein Nährgewebe. In den großlumigen Zellen der Cotyledonen sind neben viel Öl, Stärke und Proteinkörnern nur Spuren von Saponin nachweisbar. In der Samenschale konnte Verf. außer einem durchschnittlichen Gehalt von 13,5 % Saponin einen relativ hohen Gehalt an Kaliummonophosphat als typischen Bestandteil, wahrscheinlich für die Fruchtschalen aller Sapindusarten feststellen. Die 2,3 % der lufttrocknen Fruchtschalen betragende Asche enthielt 22,16 %  $H_3PO_4$ . Das Saponin unterzog Verf. einer eingehenden Untersuchung. Ausgenommen die Bildung leicht löslicher Baryt- und Bleiverbindungen gibt das Sapindus-Saponin ähnliche Reaktionen wie die anderen Saponinsubstanzen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind folgende: Wasser in allen Verhältnissen, Methylalkohol löst 4,61, Äthylalkohol (absoluter) 1,75, 96 %ig. Alkohol 2,86, Amylalkohol 0,2, Aceton 0,17 %. In Äther, Essigäther, Petroläther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist es völlig unlöslich. Die Elementaranalyse gab hier die Formel  $C_{24}H_{42}O_{11}$ . Durch Hydrolyse wurde Sapogenin  $C_{17}H_{32}O_8$ , Pentose und Hexose erhalten und zwar scheint 1 Molekül Saponin je 1 Molekül Pentose und Hexose zu geben. Den Schluß der Arbeit bildet die Untersuchung des in den Samen enthaltenen Öls. Der von der Samenschale befreite Embryo enthält 26,17 % eines gelben nicht-trocknenden Öls vom spez. Gew. 0,911. Die Bestimmungen der Konstanten und Variablen haben folgende Werte ergeben: Säurezahl 5,34, Verseifungszahl 170,21, Ätherzahl 164,87, Jodzahl 65,08, Reichert-Meißl-Zahl 0,7, Hehnersche Zahl 80,05. Die Neutralisationszahl der wasserunlöslichen Fettsäure beträgt 189,45, woraus sich ein mittleres Molekulargewicht von 296,8 berechnet. Die Jodzahl der Fettsäuren — 73,48 läßt auf einen Gehalt an 80,5 % Ölsäure in den unlöslichen Fettsäuren schließen. Die Trennung der ungesättigten Fettsäuren von den gesättigten ist nach Farnsteiner mittels Behandeln der fettsauren Bleisalze mit Benzol bei verschiedener Temperatur ausgeführt. Als unlösliche Fettsäure ist, wie aus der Jodzahl 82,81, der Elaidinreaktion und der Analyse des Baryumsalzes hervorgeht, nur Ölsäure vorhanden. Die gesättigten Fettsäuren haben einen Schmelzpunkt von 57°. Durch fraktionierte Fällung mit Magnesiumacetat und Schmelzpunktbestimmung der Fraktionen konnte Palmitin- und Stearinsäure nachgewiesen werden. Das Verhältnis der 3 Säuren ist: 80,5 % Ölsäure, 15,6 % Palmitinsäure und 3,9 % Stearinsäure.

D. Hooper<sup>1</sup> veröffentlichte eine Studie über *Pakasamen*, die Quelle des *Makassar-Öles*. »Paka« werden in Calcutta die Samen von *Schleicheria trijuga*, einem in fast ganz Indien vorkommenden Baume, genannt.

#### Sapotaceae.

Das sogenannte *Chicle-Gummi*, der eingedickte Milchsafte von *Achras Sapota* ist ein hauptsächlich aus Mexiko kommendes Pro-

1. Agricult. Ledger 1906, 1; Pharm. Journ. 1906, 361.

dukt, das fast ausschließlich in Amerika zur Herstellung des Kaugummi Verwendung findet. Nach Untersuchungen von Tschirch und Schereschewski<sup>1</sup> lösen sich von diesem Chiclé-Gummi

in siedendem Wasser	16,8 %
„ „ Alkohol	59,7 „
„ „ Aceton	61,7 „
„ „ Äther	76,2 „
in kaltem Chloroform	77,2 „

Flüchtige Bestandteile, ätherische Öle und dergl. waren nicht vorhanden. Verf. konnten ein Gummi,  $\alpha$ -,  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Chicalbanan, Chiclafluavil, Chiclagutta und Chicalbanan aus dem Chiclé-Gummi mit Hilfe der gewöhnlichen Tschirchschen Methoden darstellen.

### Scrophulariaceae.

Zur mikroskopischen Prüfung der Digitalisblätter bemerkten Caesar und Loretz<sup>2</sup>, daß sich bei einer gröberen, griesförmigen Mahlung ohne weiteres die Parenchym- und Plasmapartikelchen, sowie besonders auch die charakteristischen Haare erkennen lassen, während bei einem wirklich feinen Pulver nur noch Haarfragmente, hier und da auch die Ansatzstellen zu erkennen sind, da die feinste Zerkleinerung des Pulvers zur Folge gehabt hat, daß von den Haaren kein einziges ganz geblieben ist; ja nicht einmal zwei Zellen eines Haares erweisen sich als unverletzt; dagegen sind die Haartrümmer, besonders beim Vergleich mit den Haartrümmern eines groben Pulvers, ohne weiteres wahrzunehmen. Bereitet also in einem feinen Pulver der Nachweis der charakteristischen Merkmale gewisse Schwierigkeiten, so sind aber selbst in einer solch feinen Zerkleinerung die für Digitalis charakteristischen Gewebelemente und zwar in den wellenförmig umrissenen Zellen der Blattunterseite, den Spiralzellen, den Gefäßbündeln, sowie in dem Fehlen von Oxalatkrystallen zu erkennen.

Bemerkungen über die eingestellten Digitalisblätter (*Fol. Digitalis titrat.*); von Focke<sup>3</sup>. Verf. hob nochmals die Vorteile hervor, welche die Folia Digitalis titrat. in Bezug auf Gleichmäßigkeit der Ware und namentlich in der Wirksamkeit bieten.

### Sesamaceae.

Über Sesam berichtete Perrot<sup>4</sup>. Das Vaterland des Sesam ist unbekannt; er wird kultiviert in Indien, Siam, China, Java, Westafrika und vor allem in Kleinasien und Palästina, woher die besten Handelssorten kommen. Es werden zwei Arten kultiviert, *Sesamum Indicum*, der die Hauptmenge der Handelsware liefert, und *Sesamum radiatum*. Die erstere Art bildet viele Varietäten, deren Samen dieselbe Größe, aber verschiedene Farben haben. Sesam liebt kalkhaltigen, durchlässigen, humusreichen Boden. Das

1. Arch. der Pharm. 1905, 378.

2. Caesar u. Loretz, Halle, Ge-

schäftsber. 1905, Sept.

3. Pharm. Ztg. 1905, 19.

4. Schweiz.

Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1905, 15.

beste Öl stammt von den Varietäten mit weißen Samen. Außer zur Ölbereitung dient der Sesam im Orient als Mehl zu Kuchen, Suppen u. dergl. In Südamerika dient das Extrakt aus Sesamblättern als Mittel gegen Cholera, Dysenterie und Diarrhöe. Von Sesamölpreßkuchen unterscheidet man im Handel folgende Sorten: Weißer Sesamkuchen aus der Levante, weißer Sesamkuchen aus Indien, schwarzer Sesamkuchen aus Indien, gelber Sesamkuchen. Außerdem unterscheidet man noch dünnschaligen Sesamkuchen von 2 Varietäten des *Sesamum Indicum* und dickschaligen Sesamkuchen von *Sesamum occidentale*. Als Dünger sind 100 kg Sesamölpreßkuchen gleichwertig mit 1,45 kg Phosphorsäure.

### Simarubaceae.

*Über die Bestandteile der Simarubarinde*; von Henry G. Greenish und Elsie S. Hooper<sup>1</sup>. Verff. haben bei der Untersuchung der Simarubarinde folgende Substanzen aufgefunden: 1. Einen farblosen Bitterstoff, 2. einen kristallinen, nicht bitter schmeckenden Körper, 3. einen gelben Harzkörper, dessen Lösung grün fluoresziert, 4. ein braunes Harz. Weitere Mitteilungen sollen folgen, sobald die Untersuchung dieser Körper weiter fortgeschritten ist. Durch vorstehende Notiz wollen sich Verff. das Arbeitsgebiet sichern.

### Smilaceae.

E. Fleury<sup>2</sup> hat die zur Zeit am Markt befindlichen *Sarsaparillwurzeln*, wie er sie aus Großhandlungen in Paris und Havre erhalten konnte, untersucht und hierdurch folgendes festgestellt: 1. Die unter dem Namen Sarsaparille von Tuspan oder von Vera-Cruz bekannte Wurzel scheint gegenwärtig nicht mehr im Handel zu sein; sie wird durch eine andere Art ersetzt, nämlich durch die Sarsaparille von Tampico. 2. Neben der echten Honduras-Sarsaparille kommt noch eine falsche Wurzel vor: S. von Tampico façon Honduras, über welche in der Literatur nähere Angaben fehlen. 3. Eine rote Varietät von Mexico, welche von einigen Händlern vertrieben wird, muß von der echten roten Wurzel von Jamaica wohl unterschieden werden. 4. Die Para-Sarsaparille kommt nicht nur in den bekannten Bündeln, sondern auch in loser Packung in den Handel.

### Solanaceae.

*Über bisher weniger berücksichtigte äußere Merkmale der Solanaceensamen*; von J. Hockauf<sup>3</sup>.

*Welche Substanzen der Solanaceen erklären die beim Skopolamingebrauche vorkommenden häufigsten Nebenwirkungen bzw. Vergiftungserscheinungen?*; von R. Kobert<sup>4</sup>. Verf. kam zu dem Er-

1. Pharm. Journ. 1905, 784. 2. Bull. des sciences pharmacolog. 1905, 190. 3. Pharm. Centralh. 1905, 105. 4. J. D. Riedels Berichte 1905; d. Apoth.-Ztg. 1905, 124.

gebnis, daß eine Beimischung von Apotropon, welches irrtümlich für inaktives Skopolamin gehalten wurde, die Ursache der unangenehmen Nebenwirkungen sei. Bei der Prüfung von aktiven Skopolaminsalzen, die zu therapeutischen Zwecken dienen, wird darauf zu achten sein, daß das Apotropon unbedingt ausgeschlossen wird. Da der Schmelzpunkt durch Beimischung von inaktiven Skopolamin erniedrigt, durch weitere Beimischung von Apotropon wieder erhöht wird, so kann man nicht lediglich den Schmelzpunkt bestimmen, sondern man wird darauf zu achten haben, daß bei optischer Prüfung das Präparat des Arzneibuches nicht schwächer polarisieren darf, als das reine aktive Skopolaminhydrobromid von E. Schmidt.

*Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes in Folia Belladonnae* empfehlen Caesar u. Loretz<sup>1</sup> folgende Methode: 15 g lufttrockenes Pulver werden mit 150 g Äther übergossen, nach 5 Minuten mit 10 g Liq. Ammon. caust. versetzt und bei halbstündiger Mazeration oft und kräftig durchgeschüttelt, alsdann durch einen mit fettfreier Wolle locker verstopften, mit Glasplatte zu bedeckenden Trichter der Äther in eine Arzneiflasche rasch abfiltriert, dieser mit etwa 1 g Wasser versetzt, damit kräftig durchgeschüttelt und einige Zeit der Ruhe überlassen. Wenn das Wasser und damit auch etwa vorhandene Unreinigkeiten am Boden der Flasche sich abgesetzt haben, werden 100 g oder soviel wie möglich — je 10 g entsprechen 1 g Pulver — klar abgegossen und in einem Schütteltrichter nacheinander mit 15—10—10 ccm 1 %iger Salzsäure ausgeschüttelt, die sauren Ausschüttelungen nach klarem Absetzen in eine Arzneiflasche filtriert, alsdann mit q. s. Ammoniak alkalisiert, nacheinander mit 15—10—10 ccm Chloroform ausgeschüttelt und nach jeweiligem Absetzen die Chloroformausschüttelungen in ein zuvor genau tariertes Erlenmeyerkölbchen durch ein doppeltes glattes Filter abfiltriert, das Chloroform alsdann bei gelinder Wärme abdestilliert, Rückstand mit etwa 5 ccm Äther aufgenommen, dieser wieder verdunstet und der Rückstand im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, darauf gewogen. Betrug die Menge des klar abgegossenen Ätherauszuges 100 g, so gibt das gefundene Gewicht die in 10 g lufttrockenen Pulvers enthaltene Menge an Alkaloiden an. Zur maßanalytischen Bestimmung wird der im Kolben verbliebene Rückstand in 1—2 ccm absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit etwa 20 ccm Wasser und einigen Tropfen Hämatoxylinlösung und mit  $\frac{1}{10}$ -N- oder  $\frac{1}{100}$ -N-Salzsäure bis zum Farbumschlage versetzt. Jedes Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$ -N-Säure sättigt 0,0289 g, jedes Kubikzentimeter  $\frac{1}{100}$ -N-Säure 0,00289 g Belladonna-Alkaloide.

*Die Alkaloidbestimmung in den Belladonnablättern* hat Forsberg<sup>2</sup> nach 4 verschiedenen Methoden vergleichsweise ausgeführt. Die erste Methode war die vom Deutschen Arzneibuch für Ex-

1. Caesar u. Loretz, Halle, Geschäftsber. 1905, Sept.

2. Pharm. Post 1905, 2; d. Pharm. Centralh. 1905, 870.



tractum Belladonnae angewandte (unter Benutzung von 20 g Belladonnablätterpulver), die zweite und dritte Methode unterscheiden sich nur durch das angewandte Alkali, indem bei der zweiten Ammoniak und bei der dritten Kalkmilch zum Freimachen der Basen benutzt wurde. Die vierte Methode endlich war nahezu dieselbe wie die des Deutschen Arzneibuches, nur wurden die feingepulverten Blätter zuvor mit der gleichen Menge einer 20 %igen Natriumkarbonatlösung auf dem Wasserbade eingetrocknet und dann erst mit dem Chloroformäther und der Natronlauge u. s. w. behandelt. Die erhaltene ätherische Lösung wurde nicht völlig zur Trocknis, sondern nur bis auf den vierten Teil abdestilliert. Durch diese Methode sollen klarere und farblosere Titrierflüssigkeiten erhalten werden, gleichzeitig wird etwa vorhandenes Ammoniak nicht mit bestimmt. Die untersuchten Belladonnablätter enthielten zwischen 0,31 und 0,44 % Alkaloide. Die größte Differenz bei Anwendung der vier verschiedenen Methoden auf dasselbe Drogenmuster betrug 0,24 gegen 0,31 %.

Für die Bestimmung des Alkaloidgehaltes in *Radix Belladonnae* empfehlen Caesar & Loretz<sup>1</sup> die von ihnen für *Tubera Aconiti* vorgeschlagene Methode; 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -N-Säure = 0,0289 g Belladonna-Alkaloid.

Eine Prüfung der *Folia Stramonii* auf ihren Extraktgehalt ergab bei schöner, den Anforderungen des D. A.-B. entsprechender Ware folgende Werte: Mit 90 %ig. Weingeist ausgezogen 8,88—9,13 %, mit Weingeist und Ammoniak ausgezogen 9,55—9,62 % bei 100° C. getrocknetes Extrakt. Dieselben Stechapfelblätter wurden dann auch mit Wasser und zwar sowohl kalt als auch heiß extrahiert zur Herstellung von Aufguß und Dauerextrakt. Das Ergebnis dieser Extraktion war folgendes: Mit Wasser kalt ausgezogen 29,68—30,06 %, mit Wasser heiß ausgezogen 28,40—29,04 % bei 100° C. getrocknetes Extrakt<sup>2</sup>.

Quantitative Untersuchung über die Verteilung des Alkaloides in den Organen von *Datura Stramonium*; von J. Feldhaus<sup>3</sup>. In sehr gründlicher Weise hat Verf. sämtliche Organe von *Datura Stramonium*, zum Teil unter Veränderung der biologischen und physiologischen Lebensbedingungen, einer Untersuchung unterzogen. Er fand folgenden Alkaloidgehalt der einzelnen Pflanzenteile der gleichen Rasse und desselben Jahres:

Der Ausgangssamen . . . . .	0,88 %
die Hauptwurzeln . . . . .	0,10 "
die Wurzelzweige . . . . .	0,25 "
die Hauptachse . . . . .	0,09 "
die Achsenzweige höchster Ordnung . . . . .	0,36 "
die Blätter . . . . .	0,89 "
die Stempel . . . . .	0,54 "
die Blumenkronen . . . . .	0,43 "
die Kelchröhren . . . . .	0,30 "
die reifen Perikarpien . . . . .	0,082 "
die Plazenten der reifen Früchte . . . . .	0,28 "

1. Caesar u. Loretz, Halle, Geschäftsber. 1905, Sept.  
Annal. 1904.

2. Helfenb.  
3. Arch. der Pharm. 1905, 848.

der reife Samen . . . . .	0,48 %
die aus diesen Samen erwachsenen Keimlinge	0,67 „

Die Verteilung des Alkaloïds in den einzelnen Teilen der Laubblätter von Pflanzen des folgenden Jahres war folgende:

im Assimilationsgewebe . . . . .	0,48 %
in Mittel- und Sekundärnerven . . . . .	1,89 „
in den Blattstielen . . . . .	0,69 „

Nach den in der Literatur vorliegenden mikrochemischen Angaben findet sich die Hauptmenge des Alkaloïdes in der Nähe der Vegetationspunkte, in den Parenchymzellen, in der nächsten Umgebung der Siebteile und in den peripheren Gewebepartien. Die von Verf. ausgeführten quantitativen Untersuchungen haben diese Beobachtungen bestätigt, soweit dies überhaupt möglich ist. Alle Organe mit relativ viel Parenchymgewebe zeigten einen höheren Alkaloïd-gehalt. Die zarten Keimpflänzchen haben den höchsten Alkaloïd-gehalt.

Für die Bestimmung des Alkaloïdgehaltes in *Herba Hyoscyami* empfehlen Caesar u. Loretz<sup>1</sup> die von ihnen für *Folia Belladonnae* (s. dies.) vorgeschlagene Methode. 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -N-Säure entspricht 0,0289 g Alkaloïd.

*Hyoscyamus muticus* aus Ägypten wies einen Alkaloïdgehalt von 0,6—1,2 % auf, während die reichsten indischen Proben nur 0,38 % enthielten. Daraus geht hervor, daß der indische *Hyoscyamus muticus* mit dem ägyptischen als Rohmaterial für Hyoscyamin oder Atropin nicht konkurrieren kann<sup>2</sup>.

*Solanum commersonii* soll nach Heckel<sup>3</sup> die ursprüngliche wilde Art sein, von der das kultivierte *Solanum tuberosum*, unsere Kartoffel, abstammt. 5 kleine Knollen, die er im Jahre 1896 aus Uruguay erhalten hatte, änderten während der Kultur 7 Jahre lang in trockenem Mergelboden ihre Eigenschaften nicht und produzierten an langen Ausläufern Knollen mit Lentizellen und einem grünlichen, bitteren Fleische. Als sie dagegen 1901 auf feuchtem Boden ausgepflanzt wurden, erhielt Verf. bereits 1902 und 1903 drei Abarten, eine mit violetter, eine mit rotem und eine mit weißem Knollenfleisch. Die Knollen wurden auch nicht mehr an den Enden der Ausläufer gebildet, sondern sie standen büschelig am Grunde der Stengel, hatten die Lentizellen verloren und waren stärkereicher geworden. Die violette Varietät wurde darauf weiter kultiviert und näherte sich immer mehr unserer gewöhnlichen Kartoffel, von der sie kaum zu unterscheiden ist. Sie gibt im Marschland eine Ernte von 63 000 kg auf den Hektar.

Aus den Beeren von *Solanum sodomaeum* isolierten Oddo und Colombano<sup>4</sup> sehr reichlich Solanin, bis zu 0,1 %. Ferner enthalten die Beeren einen Stoff, dessen Lösung durch Eisenchlorid schön grün gefärbt wird, der noch näher untersucht werden muß.

1. Caesar u. Loretz, Halle, Geschäftsber. 1905, Sept. 2. *Bullet. of the Imp. Inst.* Vol. II, No. 4, 222/3; d. Pharm. Ztg. 1905, 248. 3. Pharm. Journ. 1905, 88; d. Pharm. Centralh. 1905, 654. 4. Ber. d. D. chem. Ges. 1905, 88, 2755.

*Vergiftungen durch nicht vollständig reife Tomaten.* Paradis<sup>1</sup> beobachtete 2 Fälle von Vergiftungen nach dem Genuß noch nicht ausgereifter Tomaten. Es erscheint nicht unmöglich, daß die Tomaten vor der Reife, ähnlich wie die ihnen verwandten Kartoffeln, Solanin oder einen ähnlichen Körper mit giftigen Eigenschaften enthalten. Die Vergiftungserscheinungen traten 2 Stunden nach dem Genuß der Tomaten auf und äußerten sich in heftigen Kolikschmerzen und Durchfällen. Die Pupillen waren hochgradig erweitert. Nach Einnahme von Ipecacuanha und Anregungsmitteln gingen die Erscheinungen sehr bald wieder zurück.

#### Sterculiaceae.

*Kolatin*; von Goris<sup>2</sup>. Verf. hat aus frischen Kolanüssen einen neuen kristallisierten Körper dargestellt, der sich von dem Knebelschen Kolanin sehr wesentlich unterscheidet. Die Darstellungsweise will Verf. später beschreiben. Kolatin — so wird der neue Körper genannt — kristallisiert in weißen, nadelförmigen Prismen vom Schmp. 150°. Es wurden aus 1 kg frischer Kolanüsse 3—4 g des neuen Körpers gewonnen. Kolatin löst sich ziemlich gut in Wasser, leichter in Alkohol, Aceton, Essigester, weniger leicht in Äthyläther, fast gar nicht in Chloroform. Durch verdünnte Schwefelsäure wird es in Glykose und einen phenolartigen Körper gespalten; letzterer gibt mit Eisenchlorid eine Grünfärbung und färbt sich bei Gegenwart von Ammoniak rotgelb. Verf. hofft bald näheres über das Kolatin mitteilen zu können, namentlich auch in pharmakologischer Beziehung.

*Hermannia depressa*, eine Sterculiacee, wird nach Holmes<sup>3</sup> in Süd-Afrika — und zwar die Wurzel — als Mittel gegen Dysenterie unter dem Namen »red leaf« benutzt. Die Wurzel ähnelt unseren Mohrrüben, wird 4—6 Zoll lang und wird für medizinische Anwendung zwei Stunden lang gekocht und die Flüssigkeit abgeseiht.

#### Taccaceae.

*Tacca pinnatifida*, die stärkemehlreichste Knollenfrucht der Erde, beschrieb Wohltmann<sup>4</sup> und empfiehlt ihren Anbau in unseren Kolonien sowohl zur Gewinnung von Stärkemehl, als auch von Spiritus zu Beleuchtungszwecken und zur Krafterzeugung, da Petroleum und Kohlen dort sehr teuer sind. *Tacca pinnatifida*, eine Pflanze, die in der Südsee und in Neu-Guinea zu Hause ist, liefert Knollen mit 28—30 % Stärke. Sie ist ein Stengelgewächs, das sich durch Mutterknollen fortpflanzt und gehört zur Familie der Taccaceen, einer den Amarillidaceen nahe verwandten Pflanzengruppe. Das unterirdische Rhizom von *Tacca pinnatifida* entwickelt Achselsprosse, die sich zu mit dichtem Stärkemehl angefüllten Knollen verdicken. Die Knollen sehen unsern Kartoffeln ähnlich,

1. d. Pharm. Centralh. 1905, 672.  
1905, 560.

3. Pharm. Journ. 1904, 894.

2. Journ. de Pharm. et Chim.  
4. Tropenpflanzer 1905, 120.

sind aber fester. Ihr Gewicht schwankt etwa zwischen 80 und 400 g. Drei Knollen, die Wohltmann untersuchen ließ, enthielten 25,8 bzw. 28,4 und 28,7 % Stärkemehl. Die Stärkekörner sind zusammengesetzt, sie zerfallen aber sehr leicht, so daß man meist nur die Teilkörner zu sehen bekommt. Das aus den Knollen gewonnene Stärkemehl kommt in den Handel unter dem Namen »*Arrow-root von Tahiti*«, auch als »*Williams Arrow-root*« oder als »*Fécule de Pia*«. Die Knollen besitzen eine gewisse Schärfe und Geruch, welche auch der Stärke anhaften bleiben, wenn sie nicht sehr sorgfältig und mehrmals gewaschen wird. Verf. glaubt jedoch, daß durch geeignete Züchtung dieser Übelstand wird beseitigt werden können und daß der Stärkegehalt der Knollen vielleicht auf 35 % gebracht werden kann.

### Taxaceae.

*Über die Harzgänge von Ginkgo biloba*; von O. Tunmann<sup>1</sup>. *Ginkgo biloba* besitzt Gänge in den Deckblättern der Knospen, in den Blattstielen und Blättern, in der Rinde jüngerer Zweige und im Mark — nie im Holz. Die Gänge der Knospendeckblätter ersetzen in gewissem Grade die Kollateren der Winterknospen. Die Entwicklung ist schizolysigen. Die Bildung der resinogenen Schicht erstreckt sich nicht nur auf die nach dem Ganginnern gerichteten Membranen, sondern auch auf die Zwischenwandschichten des Kanalgewebes. Mit der Bildung des Sekrets steht vornehmlich Gerbstoff in inniger Beziehung, der sowohl im fertigen Kanalgewebe als auch in den Begleitzellen in großen Mengen stets auftritt.

### Umbelliferae.

*Über die Kristalle in Herba Conii* berichtete Tunmann<sup>2</sup>. Vornehmlich beschrieb Verf. die bisher noch nicht näher gekennzeichneten Einzelkristalle, die seiner Meinung nach Farbstoffe sind, welche zur Carotingruppe gehören.

*Herba Conii*; von Tunmann<sup>3</sup>. Gelegentlich von Untersuchungen über die Kristalle in *Herba Conii* hat Verf. auch das Kraut selbst geprüft, und kam zu dem überraschenden Ergebnis, daß nur 6 von 10 aus verschiedenen Geschäften entnommenen Proben rein waren. Einmal war dem Kraute zur guten Hälfte *Chaerophyllum bulbosum* L., das andere Mal *Aethusa Cynapium* L. beigemischt; zweimal bestand das angebliche Schierlingskraut ganz aus *Aethusa Cynapium* L. In allen 10 Geschäften war es jahrzehntelang nicht ein einziges Mal gebraucht worden. Das Überraschendste war aber, daß in einer diesjährig bezogenen Droge, die vorzüglich aussah, mit Kalkwasser kein oder doch nur recht wenig Geruch auftrat. Die nähere Untersuchung ergab, daß die Droge, welche erst  $\frac{1}{2}$  Jahr lang aufbewahrt worden war, völlig alkaloid-

1. Ztschr. d. Allg. österr. Apoth.-Vereins 1905, 701.  
Ztg. 1905, 1055.

8. Pharm. Centralh. 1905, 879.

2. Pharm.

frei war. Daß der Alkaloidgehalt der *Herba Conii* im allgemeinen ein höchst schwankender ist, wurde schon oft gezeigt, ebenso hat bereits Harley vor 36 Jahren gezeigt, daß Schierling medizinisch ziemlich wertlos sei. Verf. wirft infolgedessen die Frage auf, ob es nicht angebracht wäre, *Herba Conii* im Arzneibuche und in der Series zu streichen.

Über die Zusammensetzung von *Aethusa Cynapium* berichtete M. Power<sup>1</sup>. Das alkoholische Extrakt von *Aeth. cynapium* enthält neben anderen Stoffen (Ameisensäure, Pentatriacontan u. s. w.) auch ein Alkaloid in äußerst geringen Mengen, welches die physiologischen Eigenschaften des Coniins besitzt. Es ist nicht unmöglich, daß dasselbe manchmal zu Vergiftungen führen kann.

### Valerianaceae.

Die Stammpflanze des *Baldrians* aus *Derbyshire* haben Dr. B. B. B. und Upsher Smith<sup>2</sup> botanisch genauer festgestellt und gefunden, daß dieselbe ausschließlich *Valeriana Mikanii* Syme ist. Die Art *Valeriana officinalis* ist nämlich jetzt in 2 angeblich gute Arten gespalten: *Valeriana sambucifolia* und *-Mikanii*. In *Derbyshire* kommen beide Arten vor. Die Züchter von Baldrian in *Derbyshire* pflegen nun die Baldrianwurzeln im Vorfrühling in den Wäldern von Darley Dale zu sammeln, wo der Boden Kalkuntergrund hat. Bei genauer Durchforschung des Gebietes fanden die Verff., daß auf Kalkuntergrund stets *Valeriana Mikanii* angetroffen wird. Die beiden Arten unterscheiden sich vor allem durch den Habitus. *Valeriana Mikanii* hat meist weniger und schmalere Fiederblättchen an den Stengelblättern, während *V. sambucifolia* namentlich an den Wurzelblättern viel breitere, rauhere und stärker geaderte Fiedern aufweist. Beim Trocknen (Herbarpflanzen) wird *V. Mikanii* gelblichbraun, dagegen nimmt *V. sambucifolia* eine tief dunkelgrüne Farbe an. Die Verff. verzeichnen noch die bemerkenswerte Tatsache, daß, wenn man *Valeriana Mikanii* und *sambucifolia* neben einander im Garten kultiviert, Katzen, die man zum Versuch hineinführt, sich stets die *V. Mikanii* herauskratzen, während sie die *V. sambucifolia* unbeachtet lassen.

Zur Kenntnis des *Baldrians*; von H. Kionka<sup>3</sup>. Unter den verschiedenen Baldrianarten ist die im Harz kultivierte, weil am ölreichsten, zu bevorzugen. Der Ölreichtum ist darauf zurückzuführen, daß die Harzer Droge von einer Pflanze stammt, welche auf trockenem sandigen Gebirgsboden wächst, was pflanzenphysiologisch auch eine vermehrte Sekretion bedingt.

Die Wirkung des *Baldrians*; von Kionka<sup>4</sup>. Wie Kochmann<sup>5</sup> berichtete, verlieren die Baldrianpräparate sehr bald ihre

1. Congrès de Chim. et de Pharm. Liège 1905; d. Biochem. Centralbl. 1905, 549. 2. Pharm. Journ. 1905, 701; d. Pharm. Centralh. 1905, 266.

3. Arch. intern. de Pharmacodyn. 1905, 279.

4. Chem.-Ztg. 1906, Rep. 132.

5. Dies. Bericht 1904, 149.

Wirksamkeit. Verf. kommt zu den gleichen Resultaten wie Kochmann. Er fand, daß selbst Validol (Valeriansäurementholester) und Bornyval (Valeriansäurebornylester) leicht zersetzlich sind. Beständiger ist das Valeriansäurediaethylamid, Valyl genannt.

### Violaceae.

Eine Untersuchung der Blätter von *Viola odorata* hat das Vorhandensein zweier kristallinischer Stoffe, eines Alkaloïds von emetinartigem Charakter und eines Glykosids, das in seidigen, sternförmigen Kristallen und federigen Massen erhalten wurde, sowie eines dunkelgrünen Öls erwiesen. Die Menge des Glykosids beträgt etwa 2 %, die des Öls 0,3 %, dagegen war eine quantitative Bestimmung des Alkaloïdgebalt es wegen der geringen Menge desselben nicht möglich<sup>1</sup>. H. W. Gadd<sup>2</sup> suchte, anknüpfend an diese Befunde den wirksamen Bestandteil der Veilchenblätter zu ermitteln. Er fand, daß das Glykosid, die Produkte seines Zerfalls und wahrscheinlich noch ein natürliches Ferment an der Wirkung der Droge beteiligt sind. Ein Alkaloid konnte Verf. in der Droge nicht feststellen; den Glykosidgehalt fand Verf. zu 3,7 %.

### Zingiberaceae.

Über *westafrikanische Kardamomen* berichtete Heinr. Haensel<sup>3</sup>. Die Früchte waren bezeichnet als *Amomum Korarina di Pereira*. Diese Früchte ähnelten den bereits früher von Haensel beschriebenen im Aussehen und in der Form, unterschieden sich aber dadurch, daß sie weniger lang und langgestreckt birnenartig waren, sondern sich mehr als eine dickere, kurze Frucht, die sich nach dem Blattstiele zu verjüngt, darstellten. Bezüglich der Berechtigung der botanischen Bezeichnung ist näheres nicht bekannt gegeben worden. Ihr Heimatland ist Westafrika. Die daraus erzielte Ausbeute an ätherischem Öl betrug 1,72 %, war also größer als bei den früher verarbeiteten Kamerun-Kardamomen, bei denen sie 1,6 % betrug. Das Öl selbst schien feiner als das aus Kamerun-Kardamomen dargestellte.

*Differenzialdiagnose zwischen Rhizoma Zingiberis und Rhizoma Zedoariae*; von A. Tschirch<sup>4</sup>. Es war Verf. aufgefallen, daß die Epidermis des Zedoariarhizomes eigenartige Haarbildungen trägt, ein bei Rhizomen jedenfalls seltener Fall. Koch und Karsten erwähnen diese Haare, die weder bei Flückiger, noch bei A. Meyer, Vogl und Hartwich aufgeführt sind. Da diese Haarbildungen für die Unterscheidung der Zedoaria von dem sonst sehr ähnlichen Ingwer, besonders wenn beide in Pulverformen vorliegen, vorzüglich brauchbar sind, hat Verf. durch Oliva eine ana-

1. Chem. and Drugg. 1903, No. 1318; d. Pharm. Ztg. 1905, 476.

2. Pharm. Journ. 21, 182.

3. H. Haensel, Pirna, Octoberbericht

1906. 4. Schweiz. Wechschr. f. Chem. u. Pharm. 1905, 126.

tomische Differenzialdiagnose der beiden Drogen zusammenstellen lassen, aus der bezügl. der Haare folgendes entnommen sei: Die Epidermis führt Haare, die an ihrer Basis gekrümmt sind und von hier aus entweder gerade emporwachsen oder sich noch einmal krümmen. Die Haare sind 1—6zellig und werden bis 1 mm lang. Einige sind in der Mitte etwas breiter als an der Basis. An diesen Stellen erreichen sie bisweilen einen Durchmesser von 48  $\mu$ . Bei der Flächenansicht zeigt ihre Wand an der Basis spaltenförmige Tüpfel. Die Wände sind in ihrem Verlaufe oft unregelmäßig dick (9—9  $\mu$ ) und zeigen im Innern manchmal sehr zarte, schief verlaufende Streifung.

## B. Arzneischatz des Tierreiches.

*Das Gift der Bienen* besteht nach neueren Untersuchungen von Giard<sup>1</sup> hauptsächlich aus drei Substanzen, unter welchen sich ein in der Wärme nicht beständiger Giftstoff befindet, und ein solcher, der vor allem eine betäubende Wirkung entfaltet und erst durch eine Temperatur von 150° zerstört wird. Der dritte Giftstoff endlich erzeugte bei den Versuchstieren Krämpfe. Das Gift entsteht durch die Mischung des Sekrets zweier Drüsen, von denen die eine sauren, die andere alkalischen Inhalt hat. Letztere erzeugt den Konvulsionen erregenden Giftstoff, erstere die beiden anderen Substanzen.

*Für die Aufbewahrung der Blutegel* empfiehlt Sartorius<sup>2</sup> mit grünen Algen bewachsene Kieselsteine in eine weithalsige 3—5 Liter fassende Flasche von hellem Glase zu bringen, dieselbe zu  $\frac{2}{10}$  mit Wasser zu füllen und die Flasche an einen hellen Ort ans Fenster zu stellen. Die Pflanzen entwickeln soviel Sauerstoff, als die Blutegel zum Leben gebrauchen und verwenden ihrerseits wieder alles, was die Egel abgeben. Diese Aufbewahrungsmethode wurde auch von Billard und Bruyant<sup>3</sup> empfohlen.

*Über Hirudin*; von Andreas Bodong<sup>4</sup>. Verf. hat auf Veranlassung von Jacobj weitere Versuche über das Hirudin angestellt und vor allem nachgewiesen, daß bei Beobachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln die Ausbeute an Hirudin und dessen Wirksamkeit sehr erheblich erhöht werden können. Das Hirudin ist nicht ganz dialyseunfähig, bei länger dauernder Dialyse nimmt es an Wirksamkeit ab. Es gelang bisher nicht, durch irgend welche Zusätze zu dem mit Hirudin ungerinnbar gemachten Blute eine typische Gerinnung in kurzer Zeit wieder herbeizuführen. Weiter

1. Wien. Med. Presse 1905, No. 85; d. Pharm. Ztg. 1905, 752.

2. Apoth.-Ztg. 1905, No. 1.

3. Bullet. des scienc. pharmacol.

1905 No. 5.

4. Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 1905, B. 52, 248.

wurde gefunden, daß es sich bei der gerinnungshemmenden Wirkung des Hirudins um einen quantitativen Einfluß auf einen der für die Gerinnung nötigen Blutbestandteile, vermutlich um Bindung an Fibrinogen handelt, ein etwaiger Überschuß an Hirudin aber frei im Blutserum vorhanden und wirksam bleibt. Intravenöse Injektion von Hirudin führt selbst in großen Mengen keine nachweisbare Schädigung der Zirkulation, Respiration und des Allgemeinbefindens eines Kaninchens herbei, es kann somit ohne Nachteil für das Tier das Blut desselben auf längere Zeit hinaus ungerinnbar gemacht werden. Es gelingt nun aus dem normalen Harn des Kaninchens nach Dialysieren und Eindunsten desselben einen Rückstand zu erhalten, der eine blutgerinnungshemmende Wirkung zeigt, während direkt benutzter Kaninchenharn keine gerinnungshemmende Wirkung hat. Intravenös injiziertes Hirudin wird unverändert, jedoch nur in geringen Mengen mit dem Harn wieder ausgeschieden, die Hauptmasse wird im Körper unschädlich gemacht.

*Einige technisch und pharmazeutisch verwendete Gallen* hat Hartwich<sup>1</sup> zur Vervollständigung seiner früheren Arbeit einer Untersuchung unterzogen. Zur Untersuchung gelangten folgende Gallen: 1. auf *Juniperus communis*, erzeugt durch *Cecidomyia Juniperi*; 2. auf *Juniperus virginiana*; 3. auf *Quercus infectoria* durch *Cynips tinctoria* (offizinelle Gallen!), *C. calycis*, *C. argentea*, *C. Menzelii*, *C. polycera*; 4. auf *Distylium racemosum* durch eine noch nicht bekannte Aphide; 5. auf *Jatropha gossypifolia* und *opifera*; 6. auf *Rhus succedanea* und *glabra*; 7. auf *Terminalia macroptera* und *Chebula*; 8. auf *Emblica officinalis*; 9. auf *Eucalyptus rostrata*; 10. auf *Calotropis gigantea*; 11. auf *Rhododendron ferrugineum* und *hirsutum*, erzeugt durch den Pilz *Exobasidium Rhododendri*; 12. auf *Salvia pomifera*, *triloba* und *officinalis*; 13. auf *Glechoma hederaceum*; 14. auf *Cirsium arvense*, erzeugt durch *Urophora Cardui*. Alle diese Gallen werden teils technisch, teils pharmazeutisch oder auch in der Volksmedizin verwandt.

O. Hammarsten<sup>2</sup> untersuchte die *Galle des Moschusochsen*. In derselben konnten Glykochol-, Glykcholeïn- und gewöhnliche Taurocholsäure nachgewiesen werden. — Gut kristallisiert erhält man die Taurocholsäure aus Gallen beliebiger Herkunft, wenn man sie in hochprozentigem Weingeist (etwa 98 % ig) löst und das alkoholische Filtrat mit Äther bis zu starker bleibender Opaleszenz versetzt und ruhig stehen läßt. Die Taurocholsäure scheidet sich dann in Gruppen von feinen Kristallnadeln aus.

*Über die Geschichte und Produktion des Schellacks* berichtete George Watt<sup>3</sup>.

*Über Wirkung und Wesen von Schlangengiften* berichtete

1. Arch. d. Pharm. 1905, 584.  
43, 109, 127.

2. Ztschr. f. physiol. Chem. 1904,  
3. Chem. and Drugg. 1905, 775.



Lotze<sup>1</sup>. Die Wirkung des Bisses der Kreuzottern ist von der der indischen Schlangen verschieden, insofern als es bei letzteren wegen der Schnelligkeit der Wirkung gar nicht erst zu Lokalerscheinungen kommt, sondern die Allgemeinerscheinungen (Präkordialangst, Konvulsionen etc.) das Krankheitsbild beherrschen. Es kommt bei Schlangenbissen nicht auf die Menge des Giftes an, sondern auf seine Intensität. Der Biß von hungernden Tieren ist viel gefährlicher als von satten. Nach fünf bis sechs Bissen ist der Biß der Kreuzotter nicht mehr giftig. Von Wichtigkeit ist ferner die Stelle des Bisses. Je mehr peripher er gelegen ist, um so weniger gefährlich ist er. Zungenbisse dagegen sind sehr gefährlich. Der Tod erfolgt durch Lähmung des Atmungszentrums. Therapeutisch sind zunächst die Lokalerscheinungen zu bekämpfen, dann die Allgemeinerscheinungen. Ein sicheres Gegengift hat man noch nicht. Bekannt ist, daß die Galle der Giftschlangen von den Eingeborenen mit gutem Erfolg als solches verwendet wird.

*Giftige Spinnen.* An der Hand einer Veröffentlichung von Kobert über Giftspinnen Rußlands berichtete W. N. Spindler<sup>2</sup> über 26 Erkrankungen, die durch die wichtigste der russischen Giftspinnen, die sogenannte *Karakurte* (*Lathrodectus lugubris*) hervorgerufen worden waren. Die Karakurte oder schwarze Spinne ist pechschwarz, glatt, ohne irgend welche Härchen, wie aus schwarzem Holz geschliffen; am Rücken befinden sich 4 Grübchen. Ausgewachsene Exemplare erreichen eine Länge von 1,5–2,0 cm. Alle Kranken verspüren beim Spinnenbiß einen starken, momentanen Stich, und nach etwa 10–20 Minuten treten die allgemeinen, diesen Erkrankungen eigenen Erscheinungen auf. Alle Kranken machen den Eindruck Schwerkranker, die große Leiden erdulden. Der Verlauf ist in der Regel günstig, Heilung erfolgt in 1–2 Wochen; doch besteht oft noch längere Zeit große Schwäche, besonders in den Beinen. Bei der Behandlung kommt es vor allem erst darauf an, reichlichen Schweiß zu erzeugen, danach kommen Alkohol, später Opium, Kampher und Abführmittel in Betracht. Auch für Pferde und ebenso für Hunde ist der Biß dieser Spinne giftig. Vom Magen aus wirkt das Spinnengift nicht. Aber auch die Eier der Kokons enthalten ein stark wirkendes Gifteweiß, das natürlich namentlich bei der Einspritzung unter die Haut und in das Blut stärkere Vergiftungserscheinungen hervorruft.

*Notizen über Thalassin (ein in den Fühlfäden der Seenesseln befindliches Jucken hervorrufendes Gift);* von Ch. Richet<sup>3</sup>. Aus den Fühlfäden der Seenesseln ließen sich durch verschiedene Trennungsmethoden zwei Gifte, das *Thalassin*, dem reizende Wirkungen zukommen und das *Congestin*, welches hauptsächlich deprimierende Eigenschaften besitzt, isolieren. Ein durch verschiedene Operationen darstellbares kristallisiertes Produkt, das nach seiner Wirkung Thalassin ist, hat chemisch und physikalisch außerordentliche Ähnlich-

1. Dtsch. med. Wochschr. 1905, 2085.  
1904, No. 8; d. Pharm. Centralh. 1905, 806.

2. Ztschr. f. Krankenpf.  
3. Pflügers Arch. 1905, 369.

keit mit dem Leucin. Außer aus den Fühlfäden der Seenessel läßt sich diese Substanz auch aus verschiedenen anderen Seetieren darstellen. Als Hauptergebnis der physiologischen Untersuchung zeigte sich, daß das Thalassin in Dosen von 0,0001 g per kg schon seine charakteristischen hauptsächlich pruritogenen Wirkungen erzeugt, bei Dosen von ca. 0,2 g pro kg tritt meist der Tod durch Herzstillstand ein. Auch in einer ganzen Reihe anderer tierischer Organe ließen sich Juckreiz erregende Substanzen feststellen.

*Trombidium grandissimum*, eine Milbenart, wird nach David Hooper<sup>1</sup> in Nord-Indien unter dem Namen „*Bhirbuti*“ medizinisch wie die Kanthariden angewandt. Das Insekt ist nicht ganz  $\frac{1}{2}$  Zoll lang und  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{3}{4}$  Zoll breit. Es ist mit einer roten sammetartigen Behaarung bedeckt und erscheint beim Beginn der Regenzeit im Juli. Die Milbe selbst wie auch das aus ihr ausgepreßte fette Öl wird von den Mohamedanern als Aphrodisiakum und nervenstärkendes Mittel geschätzt. Sie wird nur während 4 oder 5 Wochen im Jahr gesammelt, 180 grains (= 12 g) werden mit einer Rupie (= etwa 1 Mark) bezahlt. Das ausgepreßte Öl ist dunkelrot gefärbt, besitzt ein spez. Gew. von 0,907 bei 15°, wird mit konzentrierter Schwefelsäure lebhaft blau, mit Salpetersäure farblos und ergab folgende Konstanten (Kennzahlen): Säurezahl 62,3, Verseifungszahl 194,7, Esterzahl 132,4, unverseifbarer Anteil 3,7, Reichert-Meißl-Zahl 0,55, Hohner-Zahl 94, Jodzahl 65. Es bestand der Hauptsache nach aus Melissyldiolein und etwas Melissylstearin, Cholesterin, Buttersäure und Farbstoff. Hieraus schließt der Verf., daß das Öl eine blasenziehende Wirkung nicht haben kann und die medizinische Wirksamkeit nur auf Einbildung, hervorgerufen durch die rote Farbe, beruhe.

*Zur qualitativen Prüfung der Leberöle;* von O. Vogt<sup>2</sup>. Werden in einem trockenen Reagensglase einer gekühlten Mischung von 20 Tropfen Chloroform, 40 Tropfen Essigsäureanhydrid und 3 Tropfen Schwefelsäure, 3 Tropfen Dorschlebertran zugesetzt und umgeschüttelt, so zeigt sich eine intensive blaue Färbung, die rasch verschwindet und ohne ganz zu verblassen innerhalb 20 bis 40 Sekunden in ein bleibendes Olivgrün übergeht. Specktrane geben rotbraune, nach einiger Zeit in blaß-gelbbraun bis gelblichgrün übergehende Färbungen. Mischungen von Dorschlebertran und Specktran können noch eine blaue Farbe andeuten (bis auf etwa 50%), verblassen aber schnell, werden farblos bis grau und gehen nach einiger Zeit in gelblichgrün, schließlich in gelb-olivgrün über. Schellfischöle und andere Leberöle zeigen zuerst schmutzig rotviolette bis bräunliche Färbungen, die nach einiger Zeit in ein bräunliches grün übergehen. Es empfiehlt sich, stets Parallelversuche mit autenthischem Material anzustellen.

*Über die physikalischen und chemischen Konstanten von Leber-*

- 
1. Pharm. Journ. 1905, 650; d. Pharm. Centralh. 1905, 887.
  2. Schweiz. Wechr. f. Chem. u. Pharm. 1905, 674.

tran; von E. J. Parry<sup>1</sup>. Verf. kritisierte die von E. W. Mann<sup>2</sup> über Lebertran gemachten Angaben und hält namentlich dessen Grenzzahlen für Unverseifbares für falsch. Auf Grund vielfacher Untersuchungen stellte er folgende Grenzzahlen auf: Spez. Gew.: 0,924—0,931; freie Säure: nicht über 1,0 %, Verseifungszahl: >19,9—19,34 ‰; Unverseifbares: nicht über 1,5 %, Jodzahl nach v. Hübl: 155—170; Reichertsche Zahl: nicht über 0,7. In folgender Tabelle sind die Höchst- und Mindestzahlen angeführt, welche Verf. I. bei der Untersuchung von 31 hochwertigen hellen Medizinaltranen, II. bei 8 geringeren Sorten ermittelte.

	Spez. Gew. bei 15° C.	Jodzahl	Säurezahl	Unverseifbares	Freie Fettsäuren	Reichertsche Zahl	Refraktion	Schmelz- punkt der freien Fett- säuren	Jodzahl	Mol.-Gew.
I. }	0,9259	159,0	18,18	0,68	0,42	0,55	1,4792	22,5°	164	287
	0,9291	168,5	19,14	1,60	1,10	0,85	1,4811	25°	171	290
II. }	0,9270	146,8	18,48	2,40	1,19	0,88	1,4781	22°	154	287
	0,9290	155,0	18,81	4,60	1,65	1,12	1,4802	24,5°	160	291

*Ist Lebertran, der sich bei 0° C. trübt, verfälscht?* Diese Frage wird durch das D. A.-B. IV und andere Pharmakopöen ohne weiteres bejaht. »Bei längerem Stehen bei 0° dürfen aus dem Lebertran Fette gar nicht oder doch nur in geringen Mengen auskristallisieren«, heißt es im D. A.-B. Hierdurch sollen fremde, minderwertige Transorten ausgeschlossen werden. Aber auch durch- aus reiner, unverfälschter Tran von Gadus Morrhua und anderen Gadusarten, trübt sich bei der angegebenen Temperatur, so daß, wie Moreau und Biétrex<sup>3</sup> mitteilten, die großen Tranfaktoreien in Bergen und Dünkirchen gezwungen sind, reine Trane, welche die Forderung des D. A.-B. erfüllen sollen, vorher ausfrieren zu lassen. Man läßt sie einen Winter lang stehen und zieht die flüssigen Anteile klar ab. Dabei wird natürlich die Temperatur von 0° vielfach weit unterschritten und dem Tran ein großer Teil seiner festen Fette entzogen; gerade dieser dem D. A.-B. entsprechende Tran ist also kein Naturprodukt mehr. Wo das Ausfrierenlassen im Winter nicht durchführbar ist, wird der Tran auch mit Hilfe von Kältemaschinen abgekühlt, wobei allerdings so tiefe Temperaturen, wie im norwegischen Winter, nicht angewendet werden. Wenn nun auch dieser Gefrierprozeß dem Lebertran seine wirksamen Bestandteile nicht oder nur in sehr geringer Menge entzieht, so ist er doch zu verwerfen, weil, wie die Verf. nachgewiesen haben, auch ohne denselben aus den naturellen Tranen durch einfaches Filtrieren ein sehr schöner Medizinaltran zu gewinnen ist. Solcher absolut reiner Tran ist auch im Handel, muß

1. Chem. and Drugg. 1905, 491.

2. dies. Bericht 1908, 126.

3. L'Union pharm. 1905, Nr. 9; d. Pharm. Ztg. 1905, 843.

aber von den Apothekern leider beanstandet werden, weil er sich bei starker Abkühlung trübt.

Die Feststellung des Erstarrungspunktes des Lebertrans hält L. Barthe<sup>1</sup> bei der Prüfung desselben für notwendig, da Moreau und Biérix (s. oben) gezeigt haben, daß absolut reine Lebertrane bei 0° schon mehr oder weniger erstarren. Nach Verf. Versuchen kann der Erstarrungspunkt zwischen 0° und 3,5° C. schwanken, je nach der Bestimmungsmethode. Zweckmäßig wäre eine Angabe in den Arzneibüchern, ob ein von den leicht erstarrenden Anteilen befreiter oder ein natürlicher Tran verlangt wird und die Angabe einer Methode zur Bestimmung des Erstarrungspunktes.

Die Konstanten des Walrats ermittelte G. Fendler<sup>2</sup> und fand Werte, welche von den in der Literatur angegebenen etwas abweichen. Er fand als spez. Gewicht 0,942, und den Schmelzpunkt zu 42°. Verseifungszahl = 134, Jodzahl (nach v. Hübl) 9,3, Gehalt an unverseifbarer Substanz (Alkohole) 51,07%, Schmelzpunkt der Alkohole 45°. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol wurde der Schmelzpunkt des Walrats auf 43,5° erhöht, nach weiterem 5 maligem Umkristallisieren aus Äther schmolz es bei 48,5°. Die vom Verf. dem Handel entnommenen Proben wiesen teilweise einen niedrigeren Schmelzpunkt auf, als wie er vom D. A.-B. IV verlangt wird (45–50°).

Zur Prüfung des Cetaceums auf Stearinsäure, welche das gewöhnlichste Verfälschungsmittel des Walrats darstellt, verfährt Ph. Röder<sup>3</sup> abweichend vom D. A.-B., folgendermaßen: Man schmilzt den Walrat in einer Schale auf dem Wasserbade, rührt mit etwas Ammoniakflüssigkeit einige Male um, läßt erkalten, hebt nach dem Erstarren den Kuchen ab und säuert die unterstehende Flüssigkeit mit Salzsäure an. Die Stearinsäure fällt dann aus.

- 
1. Bullet. d. scienc. pharmacol. 1905, Nr. 10. 2. Chem.-Ztg. 1905, 555.  
3. Philipp Röder, Wien, Jahresbericht 1904.

## II. Pharmazeutische Chemie.

### A. Allgemeiner Teil.

#### Apparate.

*Über die Widerstandsfähigkeit der Apparate aus Quarz*, wie sie in neuerer Zeit zu chemischen und physikalischen Arbeiten herangezogen worden sind, lauten die Angaben hervorragender Experimentatoren weniger günstig, als man vielfach erwartet haben mag. Besondere Aufmerksamkeit hat Berthelot diesen Apparaten gewidmet und gefunden, daß dieselben nicht nur für Wasserstoff und Helium durchlässig sind, wie dies von anderer Seite schon nachgewiesen wurde, sondern auch für Stickstoff und Sauerstoff (allerdings nur in geringem Maße). Die geschmolzene und wieder erstarrte Kieselsäure dieser Quarzgefäße verhält sich den genannten Gasen gegenüber innerhalb gewisser Grenzen wie eine zur Endosmose und Exosmose befähigte tierische Membran. Nach anderen Versuchen, die F. Kohlrausch angestellt hat, greift Wasser den verglasten Quarz nicht merklich an, selbst nicht bei längerer Wirkungsdauer bei 80°. Auffällig ist die Neigung zu Siedeverzügen. Lösungen, wie Kalilauge, Natronlauge, Ammoniak und alkalische Salze greifen die Quarzgefäße besonders in der Hitze an. Mit Barytwasser bildeten sich in sechs Monaten unter Luftabschluß Kristalle von Baryumsilikat. Verdünnte Säuren, mit Ausnahme von Fluorwasserstoff, greifen auch bei 100° den Quarz nicht an, ebenso auch Schwefelsäure nicht. Erhitzt man Phosphorsäure im Quarztiegel bis über 400°, so findet Korrosion unter Abscheidung von Silicylphosphat statt. Aus 30%ig. Kalilauge wird Kaliumhydroxyd absorbiert. Mit 30%ig. Natronlauge wurde eine solche Absorption nicht beobachtet. Gewisse Farbstoffe, wie Methylenblau, Kongorot, werden aus ihren Lösungen in sehr kleiner Menge absorbiert und können durch geeignete Mittel wieder entfernt werden. Freie Gasflammen verursachen bei längerer Einwirkung Korrosion der Quarzoberfläche<sup>1</sup>.

*Über Bergkristallgewichte* berichtete H. Göckel<sup>2</sup>.  
*Tiegel, Röhre, Heizkörper, Glühschiffchen und andere technische Gegenstände aus reiner Magnesia*. Durch im Betriebslaboratorium der Königlichen Porzellan-Manufaktur angestellte eingehende Versuche ist es gelungen, technische Gegenstände mannigfacher Formen und den Ansprüchen verschiedenster Industriezweige entsprechend, auch in größeren Abmessungen aus reiner Magnesia herzustellen. So können Röhren von bis zu 80 cm Länge

1. d. Chem. Centralbl. 1905, I, 1201.

2. Apoth.-Ztg. 1905, 944.

und 7 cm Durchmesser bei einer Wandstärke von 7,5 mm, sowie Tiegel bis 50 cm Höhe von beliebigem Durchmesser und jeder Wandstärke hergestellt werden. Die damit angestellten Versuche bezüglich der Haltbarkeit ergaben, daß die Gefäße auch bei plötzlichem Erhitzen im Gebläse nicht sprangen und keinerlei Formveränderungen erlitten. Aus Magnesia hergestellte Rohre zeigten sogar bis zu einer Temperatur von 1750° C., im elektrischen Ofen erhitzt, keinerlei Schwindungserscheinungen und, was das Wesentlichste ist, keine Spur von Elektrolyse. Das Aussehen der aus reiner Magnesia bestehenden Gegenstände ist dem des verglühenden Porzellanen ähnlich. Die Versuche werden fortgesetzt. Über die Verwendbarkeit wird, sobald Gutachten wissenschaftlicher Institute und aus der Technik vorliegen, berichtet werden<sup>1</sup>.

*Physikalische Apparate aus Speckstein.* In neuerer Zeit soll durch Guthe<sup>2</sup> gezeigt worden sein, daß geschmolzener Speckstein in äußerst feine Fäden ausgezogen werden kann und sich in dieser Hinsicht ganz ebenso verhält, wie der dadurch neuerdings wertvoll gewordene Quarz, aus dem viele Apparate für Laboratorien hergestellt werden. Die Specksteinfäden zeichnen sich gleichfalls durch äußerst geringe Veränderlichkeit aus und eignen sich deshalb ausgezeichnet für die Aufhängung gewisser feiner physikalischer Apparate.

Ein *Schmelzröhrchenhalter*, bestehend aus einem etwa 30 mm langen und 10 mm hohen Blech und einer federnden Spirale aus Platin-Iridium wurde von W. Lenz<sup>3</sup> empfohlen und ist zu beziehen von Warmbrunn, Quilitz und Co., Berlin und W. C. Heraeus, Hanau.

*Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes organischer Substanzen nach A. Landsiedl<sup>4</sup>.* Dieser Apparat gestattet die unmittelbare Bestimmung korrigierter Schmelzpunkte und ermöglicht in einfacher und sicherer Weise die Einführung des mit Substanz beschickten Kapillarröhrchens bei einer dem Schmelzpunkte der ersteren ganz naheliegenden Temperatur, sowie die Entfernung des letzteren, ohne daß der Fortgang der Untersuchung im mindesten gestört wird, so daß in rascher und unmittelbarer Aufeinanderfolge eine Reihe von Bestimmungen ausgeführt werden kann. Dabei entfällt die besondere und lästige Befestigung des Schmelzpunktröhrchens am Thermometer.

Ein *Apparat zur Gefrierpunktbestimmung* wurde von P. Roethlisberger<sup>5</sup> empfohlen. Dieser Apparat soll noch bequemer zu handhaben sein, als der von Schlagintweit<sup>6</sup> konstruierte Apparat mit Verwendung schneieiger Kohlensäure. Er beruht auf Kälteerzeugung durch Ätherverdunstung. Durch eine gewöhnliche Erlanger Glassaugpumpe wird der Luftraum über dem Äther verdünnt und derselbe mit einer beliebigen, leicht regulierbaren Geschwindigkeit zur Verdunstung gebracht. Die dadurch angesogene, durch Schwefelsäure getrocknete Luft tritt durch die Löcher einer am Boden des Ätherbehälters disponierten Schlange gleichmäßig ein. Dieselbe bringt den Äther in Bewegung und sorgt für eine gleichmäßig verteilte Temperatur, welche durch ein eintauchendes Thermometer genau kontrolliert werden kann. Nach der Einstellung des Äthers auf die gewünschte Temperatur ist es leicht, dieselbe durch Regulierung der Saugpumpe für die Zeit des Experimentierens aufrecht zu erhalten. Da es für die Genauigkeit der Resultate von Vorteil ist, die Temperatur nicht zu tief unter diejenige des Gefrierpunktes der zu untersuchenden Flüssigkeit zu stellen, so unterhielt Verf. die Kälte des Äthers für gewöhnlich 5° unter Null. Diese Temperatur schien auch genügend, um rasch arbeiten zu können. Um den Äther auf diese Temperatur zu bringen, genügen ca. 10 Minuten

1. Chem.-Ztg. 1905, 885.
2. Seifenfabr.; d. Pharm. Ztg. 1905, 389.
3. Ber. d. D. pharm. Ges. 1905, 358, d. Apoth.-Ztg. 1905, 1001, Abbild.
4. Österr. Chem.-Ztg. 1905, No. 12; d. Pharm. Ztg. 1905, 694.
5. Münch. Med. Wschr. 1905, Nr. 22; d. Pharm. Ztg. 1905, 581, Abbild.
6. dies. Bericht 1904, 168.

und bedarf dies keiner Beaufsichtigung, so daß diese Zeit anderweitig benutzt werden kann. In 10—20 Minuten können hierauf mit Leichtigkeit 5—6 Gefrierpunktbestimmungen ausgeführt werden. Circa 110—130 ccm Äther genügen für obige Zahl Bestimmungen. In den Gefriermantel kommen einige Kubikzentimeter Alkohol so, daß die Gefrieröhre bis über das Quecksilberniveau des Beckmannschen Thermometers eintaucht.

Ein einfaches neues Kolorimeter wurde von O. Bismarck<sup>1</sup> konstruiert. Dieses Kolorimeter wird von Deckert und Homolka in Brünn geliefert.

Das *Pneumo-Maxima-Thermometer* unterscheidet sich von den bisherigen Maxima-Thermometern dadurch, daß man, um die Quecksilbersäule auf jeden gewünschten Stand zurück zu treiben, auf einen am oberen Ende befindlichen hervorstehenden Knopf nur zu drücken hat, mithin das mit vielen Ärgernissen verknüpfte Zurückschleudern fortfällt. Will man das Thermometer versuchen, so achte man darauf, daß die Temperatur nicht über 42° steigt. Bevor man das Quecksilber zurücktreibt, lasse man das Thermometer etwas erkalten. Während des Drückens auf den Knopf beobachte man den Quecksilberfaden und lasse los, wenn er am Anfang der Skala angelangt ist. Zum Ablesen des Quecksilberstandes halte man das Thermometer wagerecht. Bezugsquelle für diese Thermometer ist das Schweizerische Medizinal- und Sanitätsgeschäft Hausmann A.-G., Hecht-Apotheke in St. Gallen<sup>2</sup>.

Eine praktische Zerkleinerungsmaschine für Handbetrieb nach Jung<sup>3</sup> Angabe stellen die vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin N., her. Es ist ein Achatmörser in einen Holzblock eingelassen, das Pistill in einem kräftigen Holzstabe durch Einleimen befestigt, so daß beide Hände mit voller Kraft zufassen können und auch die härtesten Glasflüsse u. s. w. sich bequem verreiben lassen. Ein Schieber über dem oberen Führungsloche gestattet, dem Stabe nach Bedarf eine größere oder geringere Exkursionsbreite zu geben. Das Ganze kann mit einigen Schrauben bequem und fest an einen Türpfosten u. s. w. geschraubt werden.

Ein neuer Rührer nach J. Pieraerts<sup>4</sup>. Derselbe erlaubt in wenigen Minuten, wenn man ihm eine genügende Umdrehungsgeschwindigkeit verleiht, eine vollkommene Emulsion von Öl und Wasser zu erreichen. Er vermehrt in gewissen Fällen das Ertragnis mancher chemischen Arbeit und kürzt die erforderliche Zeit zur Bereitung von Nitrobenzol, Benzolsulfosäure, Kupferhydroxyd, Glykokoll und Dextrose. Die Anfertigung dieses Rührers ist der Firma Franz Hugershoff, Leipzig, übertragen.

Wechselseitige Antriebsvorrichtung für Rührer. Erfahrungsgemäß ist die Wirkung und Mischung bei einem Rührer, welcher sich ähnlich wie ein durch Hand bewegter Quirl rechts und links dreht, eine bedeutend innigere, weshalb bei dem Apparat an Stelle des sonst üblichen einen Antriebrades bei dieser Ausführungsform zwei gegenüberstehende Antriebräder angebracht wurden. Diese sind so mit Vorsprüngen versehen, daß das Friktionsrad des Rührers von dem einen Vorsprung so lange nach rechts gedreht wird, bis der Vorsprung des entgegengesetzt angeordneten Antriebrades die Antriebswelle ergreift und entgegengesetzt herumdreht, da in dem gleichen Moment das erste Friktionsrad durch eine Aussparung frei wurde. Der Apparat wird von der Firma Franz Hugershoff in Leipzig hergestellt<sup>5</sup>.

Eine neue Form von Reagensgläsern hat E. Schaer in Vorschlag gebracht. Infolge ihres flachen Bodens bieten dieselben gegenüber den gewöhnlichen Reagensgläsern für manche Zwecke große Vorteile, da sie auf jeder Tischfläche fest stehen, auch wenn sie nur zur Hälfte

1. Österr. Chem.-Ztg. 1905, Nr. 12; d. Pharm. Ztg. 1905, 582, Abbild.

2. Pharm. Centralh. 1905, 807.

3. Chem.-Ztg. 1905, 56; d. Pharm. Ztg. 1905, 110, Abbild.

4. Pharm. Ztg. 1905, 582, Abbild. 5. Pharm. Ztg. 1905, 1088, Abbild.

gefüllt sind. Hergestellt werden die Gläser von Schott und Genossen in Jena<sup>1</sup>.

**Praktische Reagensglaskhalter** aus geflochtenem Draht bringt in verschiedenen Größen die Firma Franz Hugershoff in Leipzig in den Handel. Dieselben haben am Anfang des Griffes noch einen Henkel, an den man event. Marken zur Bezeichnung oder Numerierung der Gläser anhängen kann<sup>2</sup>.

**Reagierglasgestell mit Tafel und Rückwand.** Das neue Reagierglasgestell von Paul Schlippe und Th. Lutz bietet folgende Vorzüge: Das Gestell ist vorn mit einer matten Glasscheibe versehen, die für das Anbringen von Bleistiftbemerkungen bestimmt ist. Im hinteren Teile des Gestelles befindet sich eine verschiebbare Rückwand, die auf der einen Seite hell, auf der anderen dunkel gestrichen ist. Sie soll dazu dienen, die Farbe der Reaktionen deutlicher hervortreten zu lassen. Das Gestell ist von Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin NW. zu beziehen<sup>3</sup>.

**Schutzapparat für Exsikkatoren** nach W. Plahl<sup>4</sup>. Um das Gleiten der Deckel der Exsikkatoren zu verhindern, wird um den Hals derselben ein Messingband gelegt, dessen aufgebogene Enden durch eine Schraube miteinander verbunden sind. An dieses Band sind drei Messingbänder angelötet, die gleichmäßig verteilt über den Deckel herablaufen. Die Enden derselben reichen über den Deckelrand ein Stück (2—3 cm) herab. Um nun den Deckel bequem abnehmen zu können, ist ein übergreifendes Bandende nach seitwärts hin beweglich gemacht. Es ist also nur notwendig, das bewegliche Bandende nach oben zu drehen, wenn der Deckel abgenommen werden soll.

**Bunsenbrenner mit Stativ.** Seitens der Firma H. Hanfland<sup>5</sup>, Berlin NO., wird ein mit Stativ kombinierter Bunsenbrenner in den Handel gebracht. Der neue Apparat besteht aus einem Bunsenbrenner, aus dessen Fuß seitlich eine Stange hervorragt, an der mittelst Stellschraube ein Ringträger zur Aufnahme von Drahtnetz, Asbestpappe oder Glühdreieck und der betreffenden Gefäße in beliebiger Höhe befestigt werden kann. Brennerfuß und Stativstange sind aus Eisen, Brennerrohre nebst Schlauchstutzen und Brennerdüse aus Messing sauber und dauerhaft gearbeitet. Ebenso ist der Ringträger, der einen Durchmesser von 65 mm besitzt, aus Messing. Der Apparat, der durch D. R.-G.-M. geschützt ist, wird auf Wunsch auch in anderen Größenverhältnissen sowie mit Hahnen und als Dreibrenner geliefert.

**Vereinfachter Bunsenbrenner mit Siebaufsatz;** von F. Allihn<sup>6</sup>. Der vereinfachte Bunsenbrenner unterscheidet sich von dem gewöhnlichen dadurch, daß die Ausströmungsspitze (Piston) fehlt und das untere Ende des Brennerrohrs offen ist. Das Gas gelangt durch eine seitliche Öffnung in das Brennerrohr, während die Luft von unten eintritt. Verf. hat diesen zuerst von Marshall angegebenen und später vom Verf. vereinfachten Bunsenbrenner noch mit einem Siebaufsatz versehen. Infolge der eigentümlichen Konstruktion des Siebaufsatzes wird eine Flamme erzielt, bei der der innere kalte Teil fast vollständig verschwunden ist, sodaß die Flamme in allen Teilen nahezu gleich heiß ist. Die Verwendung solcher Brenner mit gleichmäßig heißer Flamme ist besonders zur Erhitzung der Platintiegel und -schalen zu empfehlen. Der Brenner ist von Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin NW., zu beziehen.

**Automatischer Sparbrenner.** Bei allen bis jetzt in den Handel gebrachten Sparbrennern muß die Umstellung des Brenners von Heiz- zur Zünd- (Spar-) Flamme mit der Hand geschehen. Einen Gaskochapparat, bei dem diese Umstellung durch das Auf- und Absetzen des Kochgefäßes bewirkt wird, brachte die Firma Wagner & Munz<sup>7</sup> in München unter dem Namen Gaskochapparat »Fix« in den Handel.

1. Apoth.-Ztg. 1905, 585, Abbild. 2. Apoth.-Ztg. 1905, 592, Abbild.  
3. Pharm. Ztg. 1905, 941, Abbild. 4. Österr. Chem.-Ztg. 1905, Nr. 9;  
d. Pharm. Ztg. 1905, 485. 5. Apoth.-Ztg. 1905, 592, Abbild. 6. Chem.-  
Ztg. 1905, 84. 7. Pharm.-Ztg. 1905, 294, Abbild.



*In der Höhe verstellbarer Dreifuß.* Da die Brenner, welche in Laboratorien benutzt werden, von sehr verschiedener Höhe sind, so empfiehlt es sich, den Dreifuß so zu gestalten, daß er in der Höhe den Brennern angepaßt werden kann. Dieser Zweck wird von einem von Fortmann<sup>1</sup> konstruierten Dreifuß dadurch erreicht, daß die Füße in eisernen Röhren verschiebbar sind. Auf diese Weise kann der Dreifuß bis zur doppelten Höhe ausgezogen werden. Im nicht ausgezogenen Zustande hat der Dreifuß 180 mm Höhe und 100 mm inneren Durchmesser. Die Anfertigung und der Alleinvertrieb ist der Firma Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin NW., übertragen worden.

*Stativplatte für Laboratoriumszwecke mit schlittenartigen Ausschnitten.* D. R. G. M. Die bis jetzt gebräuchlichen Stativplatten haben zum Teil einen ganz glatten Boden, zum Teil auch einzelne Stützpunkte, die der Platte einen festen Stand geben sollen. Trotzdem kommt es aber leicht vor, daß infolge zu starker oder einseitiger Belastung ein Stativ umfällt, selbst wenn die Platte aus möglichst starkem und infolgedessen schwerem Gußeisen gewählt war. Diesem Übelstand ist bei dieser Ausführungsform abgeholfen durch Anbringung von schlittenartigen Vertiefungen unter der Platte. Diese schlittenartigen Ansätze geben erstens der Platte einen festeren Stand und gestatten außerdem, sie mittelst Schraubklemme an den Tisch anzuschrauben, so daß selbst bei schwerster und ganz einseitiger Belastung ein Umfallen ausgeschlossen ist. Der Apparat wird von der Firma Franz Huguershoff, Leipzig, hergestellt und in den Handel gebracht<sup>2</sup>.

*Einen Schüttelschießofen* nach H. Thoms<sup>3</sup> brachten Gebrüder Müncke in Berlin in den Handel.

*Temperaturregler für das Vakuum und Wasserbäder* konstruierte A. Villiers<sup>4</sup>.

*Ein Tiegeldreieck von praktischer Form* konstruierte H. Lienau<sup>5</sup>.

*Kühlapparat für Tiegel und andere kleinere Gefäße.* Der kleine Apparat, welcher von Dr. H. Göckel in Berlin W. zu beziehen ist, wurde von L. Steinlen<sup>6</sup> mit Vorteil besonders bei Silikatanalysen angewendet, läßt sich aber natürlich überall brauchen, wo es gilt, kleinere Flächen zu kühlen.

*Dahlener Doppeltopf;* von Gotthard Bulnheim<sup>7</sup>. Der Doppeltopf besteht aus zwei Gefäßen, welche durch einen oberen, aber nicht ganz geschlossenen Rand fest miteinander verbunden sind. Die dem Ausguß gegenüber angeordnete Kesselöffnung dient zum Einfüllen und Kontrollieren des Heizwassers und zum Entweichen des Dampfes. Wenn es sich um Infundierungen oder dergleichen handelt, füllt man den Außenbehälter mit möglichst warmem Wasser ungefähr halb voll, dann kippt man den Doppeltopf soweit, daß er wagerecht steht, und läßt etwaigen Überschuß abfließen. Der Innenbehälter wird nun mit den nötigen Stoffen beschickt, bedeckt und auf irgend einer Flamme erhitzt. Wo kein Gas vorhanden, genügt eine gut brennende Spiritusflamme, um eine vorschriftsmäßige Dampfkochung durchzuführen. Das Ausgießen geschieht wie bei jedem gewöhnlichen offenen Topf; das Heizwasser wird dank der eigenartigen Konstruktion im Kessel zurückgehalten. Da die Doppeltopfe in allen Größen bis zu 10 l Inhalt geliefert werden, so ist es auch möglich, Laboratoriumsarbeiten, beispielsweise Anfertigung von Mandelsirup, den man gerne im Dampf bereitet, Darstellung von Ceraten, aromatischen Salben, Zinklein, Honiggelee, Dämpfen von Gummischleim, um ihn haltbar zu machen, und dergleichen vorzunehmen. Wenn man den äußeren Mantel mit Glycerin- oder Paraffinöl beschickt, wird aus dem Doppeltopf ein handlicher, wohlfeiler Sterilisationsapparat, in

1. Chem.-Ztg. 1905, 56; d. Pharm. Ztg. 1905, 110, Abbild. 2. Apoth.-Ztg. 1905, 928, Abbild. 3. Allg. Chem.-Ztg. 1905, No. 18; d. Pharm. Ztg. 1905, 487, Abbild. 4. Bullet. des scienc. pharmacol. 1905, No. 9; d. Pharm. Ztg. 1905, 857. 5. Chem.-Ztg. 1905, 991; d. Pharm. Ztg. 1905, 868, Abbild. 6. Chem.-Ztg. 1905, 865, Abbild. 7. Apoth.-Ztg. 1905, 811, Abbild.

welchem man insbesondere Einzelinjektionen äußerst bequem keimfrei macht. Wenn man hierbei auch in den Innenkessel Glycerin gibt, so geht die Erhitzung viel schneller und sicherer vor sich als im gewöhnlichen Luftbade. Das verwendete Glycerin wird zu weiteren Sterilisationen aufgehoben; das an den Glasampullen anhaftende Glycerin spült man mit Wasser herunter. Alle Arbeiten werden durch die besondere Form des gewölbten und übergreifenden Deckels erleichtert, welcher jegliches Eindunsten, bezw. Abdunsten von Riechstoffen verhindert, andererseits aber die abgekochte Flüssigkeit (Säfte, Milch) steril verschließt. Aus den gebrauchten Töpfen muß das Heizwasser stets entfernt werden.

*Verbesserte Wasserbäder mit konstantem Niveau.* Diese Wasserbäder zeichnen sich vor den bisher gebräuchlichen durch große Ersparnis an Gasverbrauch aus. Diese wird dadurch erreicht, daß der Boden des Gefäßes eine für sich abgeschlossene Erweiterung erfahren hat, die als »Wassersack« zu bezeichnen ist. Dieser Wassersack steht mit der Vorrichtung für konstantes Niveau in direkter Verbindung und faßt etwa 75 g Wasser. Um die unnütze Erhitzung des oberen Teiles des Wasserbades durch die heißen Flammengase zu vermeiden, ist der Wassersack mit einem vorstehenden Rand versehen, welcher wesentlich dazu beiträgt, daß die Wirkung der Flamme dem Boden des Wasserbades vollständig zugute kommt. Diese Wasserbäder werden durch die Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, G. m. b. H., Berlin N., in den Handel gebracht<sup>1</sup>.

*Apparatur Bestimmung der Verseifungszahl;* nach C. Kippenberger<sup>2</sup>. Verf. hat den Verschußdeckel eines Wasserbadkessels mit 4 Ringöffnungen versehen lassen, die 2,5 cm tief in das Innere des Wasserbadkessels ragen. Die Ringeinsätze haben bandförmige Ausschnitte in Form zweier übereinander liegender Streifen. Ein an der Seite angebrachtes Thermometer soll die Beobachtung der Kochtemperatur vor und während der Verseifung erleichtern. Ein oberhalb des Wasserbades, direkt mit diesem verkuppelt, angebrachter Halter ist so gebaut, daß der das Verseifungsgemisch enthaltende Kolben sich bequem und jederzeit mitsamt dem Kühlrohr und dem diesem aufsitzenden Bunsenschen Ventil zum Bewegen des Inhalts in die Hand nehmen läßt. Geliefert wird der Apparat von der Firma C. Gerhardt in Bonn.

*Einen Rührkessel* für den Laboratoriumsgebrauch, welcher gestattet bei einem Fassungsvermögen von 250 ccm bequem mit Flüssigkeitsmengen von 50–100 ccm unter andauernder gleichmäßiger Rührung zu arbeiten, wurde von C. Schwalbe<sup>3</sup> konstruiert. Geliefert wird der Apparat von Ehrhardt & Metzger Nachfolger in Darmstadt.

*Ein billiger Kippischer Apparat* nach F. Southerden<sup>4</sup>. Verf. benutzt einen »Kalkturm« und stellt in diesen ein weithalsiges Rohr hinein, welches durch die Einschnürung am Turm lose hindurchgeht. Dadurch wird verhindert, daß feste Körperchen in den unteren Raum eintreten, wenn man Zink, Marmor oder Eisensulfid einfüllt, nachdem das Mittelrohr eingestellt ist. Das Abflußrohr eines Trichters wird etwas ausgezogen und ein Stück Glasrohr derart daran befestigt, daß es bis auf den Boden des Turmes reicht, indem es durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen führt, durch die andere Durchbohrung des Gummistopfens führt das Gasableitungsrohr. Um Säure nachzufüllen, wenn die im Apparat befindliche erschöpft ist, wird letztere in den Trichter hineingeblasen und ausgesogen.

*Eine Verbesserung des Kippischen Apparates* wurde von O. Glaser<sup>5</sup> empfohlen. Verf. bringt in den Ausflußstutzen der untersten Glaskugel des Kippischen Apparates ein rechtwinklig gebogenes Rohr an, welches am Ende durch ein Stückchen Gummischlauch vermittels einer Klemmschraube

1. Pharm.-Ztg. 1905, 199, Abbild. 2. Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, No 26; d. Apoth.-Ztg. 1905, 566, Abbild. 3. Chem.-Ztg. 1905, 670; Pharm. Ztg. 1905, 582, Abbild. 4. Chem. News 1904, 90, 286; d. Pharm. Ztg. 1905, 110, Abbild. 5. Chem.-Ztg. 1905, 366, Abbild.

geschlossen werden kann. Beim Gebrauch des Apparates ist dieses Ausflußrohr nach oben gebogen, nach dem Gebrauche wird das Rohr nach unten gedreht und wird von der Salzlösung abfließen gelassen, bis das Eisensulfid, das Zink u. s. w. von der Flüssigkeit nicht mehr berührt wird. Die Flüssigkeit wird aufgefangen und beim spätern Gebrauche wiederum mit verwendet.

*Apparat zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff, Wasserstoff, Kohlensäure u. s. w.* Für größeren Bedarf an diesen Gasen in Unterrichts- und Betriebslaboratorien hat F. W. Küster<sup>1</sup> eine Anordnung der bekannten Apparatur in Vorschlag gebracht.

*Neue Gasentwicklungsapparate* nach S. Bošnjaković<sup>2</sup>. Die beiden Gasentwicklungsflaschen sind nach dem Umkippungsprinzip des Baboschen Apparates gebaut. Einfach in der Ausführung, aus einem einzigen Stücke, ohne Metallbestandteile, ohne Glashähne oder eingeschlossene Glasteile, ohne Guttaperchagefäße oder besondere Kautschukpfropfen, leicht zu reinigen, stets dicht, sind sie sehr handlich und jederzeit durch einfaches Umkippen schnell in und außer Funktion zu setzen. Den Strom der entweichenden Gase könnte man zwar durch ein am Entbindungsrohr eingeschaltetes T-Stück mit Quetschhähnen regulieren, jedoch sollen diese Apparate die regulierbaren nicht ersetzen, vielmehr in jenen Fällen, wo für gewöhnlich kein genau regulierbarer Gasstrom nötig ist, gute Dienste leisten. Sie werden von der Firma Dr. Siebert & Kühn in Kassel geliefert.

Unter dem Namen *Gasrömer* brachte die Firma Ströhlein & Co. in Düsseldorf einen von A. Weinschenk<sup>3</sup> empfohlenen *sehr einfachen Gasentwicklungsapparat* in den Handel.

*Apparat zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff*; von Heinrich Bilz<sup>4</sup>. Zur Herstellung größerer Mengen von Schwefelwasserstoff, Kohlendioxyd und anderen Gasen hat Verf. den bekannten Winklerschen Apparat in der Weise modifiziert, daß er an Stelle von Blei Steinzeug als Material verwendet, um dadurch die Benutzung jeder beliebigen Säure zu ermöglichen. Außerdem wurde der Innenzylinder etwas vergrößert, so daß er 10 kg Schwefeleisen statt 5 kg faßt, also einer Neubeschickung weniger oft bedarf; als Säure werden 20 l einer Mischung gleicher Raumteile roher konzentrierter Salzsäure und Wasser verwendet. Schwefeleisen wird etwa alle paar Wochen nachgefüllt, falls der Apparat sehr stark beansprucht wird, sonst seltener, wobei der Innenzylinder jedesmal gründlich mit Wasser durchgespült werden muß. Die Lauge wird bei stärkerer Benutzung täglich, sonst seltener abgelassen und durch neue Säuremischung ersetzt. Dabei ist es zweckmäßig, nur etwa zwei Drittel der Flüssigkeit abzulassen und eine entsprechende Menge der Säure nachzufüllen, damit nicht unnötig Luft in den inneren Zylinder dringt. Der Apparat wird von den Deutschen Ton- und Steinzeug-Werken A.-G., in Charlottenburg hergestellt<sup>4</sup>.

*Einen Apparat zur Entwicklung von Wasserstoff- oder Kohlensäure* nach M. Übel<sup>5</sup> wurde von Fr. Hugershoff in Leipzig in den Handel gebracht.

*Gasbehälter mit konstantem Ausfluß* nach M. Betti<sup>6</sup>. In den üblichen Gasometern ist der Druck, unter welchem das Gas steht, ein wechselnder in dem Maße, wie das untere Gefäß sich mit Wasser füllt. Verf. hat für den Wasserzufluß eine besondere Vorrichtung konstruiert, welche gestattet, das Gas unter konstantem Druck bis zum vollständigen Ausfluß zu verwenden.

*Einen einfachen Gasdruckregulator* empfiehlt J. Marek<sup>7</sup>.

1. Chem.-Ztg. 1905, 158; d. Pharm. Ztg. 1905, 199, Abbild. 2. Ztschr. f. anal. Chem. 1904, 43, 10; d. Pharm. Ztg. 1905, 110, Abbild. 3. Chem.-Ztg. 1905, 767; d. Pharm. Ztg. 1905, 695, Abbild. 4. Chem.-Ztg. 1905, 809; d. Apoth.-Ztg. 1905, 671, Abbild. 5. Chem.-Ztg. 1905, 141; d. Pharm. Ztg. 1905, 294, Abbild. 6. Chem.-Ztg. 1905, 219; d. Pharm. Ztg. 1905, 200, Abb. 7. Journ. f. prakt. Chem. 1905, No. 9; d. Pharm. Ztg. 1905, 486, Abbild.

*Eine neue Form von Absorptionsröhren (U-Röhren) nach O. Mohr<sup>1</sup>* bietet den Vorteil, daß die Röhren nicht aufgehängt zu werden brauchen, sondern durch Umbiegen der parallelen Röhrenden ein sicheres Anfliegen auf jeder Fläche gestatten. Diese praktische, unter No 250096 als Gebrauchsmuster geschützte Abänderung läßt sich bei allen Formen der U-Röhren anbringen, auch bei solchen mit aufgeschliffenen Kugeln u. s. w. Die Neuerung kommt durch Warmbrunn, Quilitz & Co. in Berlin NW. in den Handel.

*Schnellwirkender Kaliapparat nach G. Schöler<sup>2</sup>.* Der Kaliapparat für den Gebrauch bei Verbrennungen ist für eine schnellere und vollständigere Absorption der Kohlensäure konstruiert worden und bezweckt die Oberflächenvergrößerung der Absorptionsflüssigkeit. Im Gegensatz zu den bisher verwendeten Kaliapparaten vollzieht sich die Absorption hier über der Flüssigkeit, durch Schaumbildung, d. h. Oberflächenvergrößerung der Absorptionsflüssigkeit, welche durch Zusatz von Seife zur Kalilauge im ersten Gefäße erreicht wird. Dadurch geht die Absorption sehr schnell und vollständig vor sich. Die Verbrennungsdauer wird auf diese Weise auf etwa  $\frac{1}{4}$  der bisher dazu verwendeten Zeit verkürzt. In dem zweiten Gefäße ist Kali in hartem Wasser gelöst, um Schaumbildung in diesem durch kleine Teile von übertretender Seifenlösung möglichst zu verhindern, damit sich das angeschlossene Chlorcalciumrohr nicht verstopft. Zur Bereitung der Lösungen gab Schöler folgende Anleitung: I. Mit Seife präparierte Kalilauge: In 150 ccm destilliertem Wasser werden 5 g der gewöhnlichen gelben Kerseife aufgelöst; man läßt etwas abkühlen und fügt nun 50 g Ätzkali in kleinen Portionen hinzu. Nachdem sich alles Kali aufgelöst hat, wird man beobachten, daß ein Teil der Seife sich wieder ausgeschieden hat. Man erhitzt nun unter öfterem Schütteln bis fast zum Kochen (Vorsicht!) und filtriert das Unlösliche durch ein Faltenfilter ab. Es resultiert eine klare, gelbliche Flüssigkeit, welche man gut verschlossen aufbewahrt. — II. Kalilauge für das II. Gefäß: In 100 ccm hartem oder durch Zusatz von 0,02—0,04 Chlorcalcium präpariertem Wasser löst man 100 g Ätzkali. Filtrieren ist nicht nötig. Der Kaliapparat wird vom Glasbläser Alois Schmidt in Breslau geliefert.

*Einen verbesserten Kaliapparat nach Türk<sup>3</sup>* brachte die Firma Dr. Rob. Muencke, Berlin NW., in den Handel. Bei diesem handlichen Apparat sind die drei Absorptionskugeln, die beim alten Geisslerschen Apparat gleichzeitig den Fuß bildeten, ineinander angeordnet, so daß durch das äußerste Absorptionsgefäß eine breite Grundfläche erzielt wird. Da dieses infolge seines größeren Volumens beliebig hoch mit Kalilauge gefüllt werden kann (in der Regel jedoch nur 1 cm), so wird eine Sicherheitskugel überflüssig, weil ein Übersteigen der Kalilauge in das U-förmig gebogene Trockenröhrchen unmöglich ist. Durch die eigentümliche Anordnung der Absorptionskugeln sind auch die leicht zerbrechlichen Verbindungsrohre vor jeder Beschädigung geschützt. Der Apparat erreicht bei einem Basisdurchmesser von 4 cm eine Höhe von nur 8,5 cm, wodurch eine Stabilität erzielt wird, welche keines von den bisher gebräuchlichen Modellen aufweist.

*Zur Behandlung von Flüssigkeiten mit Gasen unter Umrühren* hat G. Wegelin<sup>4</sup> einen Apparat konstruiert. Häufig kommt man in die Lage, eine Flüssigkeit unter Umrühren mit einem Gas behandeln zu müssen, dessen Austritt man bei seinen giftigen oder sonst lästigen Eigenschaften wegen verhindern will. Man hilft sich in der Regel dadurch, das man den Rührer mit einem Quecksilberschluß versieht. Viel einfacher erreicht man seinen Zweck, indem man das Rohr, welches zur Führung des Rührers dient, bis unter das Niveau der Flüssigkeit tauchen läßt, wodurch jedes Entweichen von Gas verhindert wird.

1. Pharm.-Ztg. 1905, 486. 2. Chem.-Ztg. 1905, 569, Abbild. 3. Pharm.-Ztg. 1905, 940, Abbild. 4. Chem.-Ztg. 1905, 489, Abild.; Pharm. Ztg. 1905, 890.

*Einen Apparat zur Bestimmung flüchtiger Substanzen*, z. B. Kohlensäure, Wasserstoff, Stickstoff u. s. w. durch den Gewichtsverlust, bestehend aus 8 Reagensgläsern in besonderer Anordnung empfiehlt L. Kreider<sup>1</sup>.

*Einen kleinen Laboratoriumsapparat für Dampfdistillationen* hat Pozzi-Escot<sup>2</sup> konstruiert. Derselbe besteht aus einem Literkolben, dem ein etwa 14—18 mm weiter und 800 mm langer Zylinder mit Zu- und Ableitungsrohr für den Wasserdampf eingefügt ist. Er kann in vielen Fällen verwendet werden, besonders auch zur Bestimmung der flüchtigen Säuren in alkoholischen Getränken.

*Destillationsapparat zur Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren, des Ammoniaks und des Alkohols* nach C. Kippenberger<sup>3</sup>. Der Apparat zeichnet sich speziell durch Raumersparnis aus. Die Kühlvorrichtungen liegen in einem eigens konstruierten Halter, der an dem oberen Bandblech Arretierungen in Form beweglicher Haken besitzt, während das untere Bandblech lediglich Durchbohrungen führt. Das für die Kochkolben bestimmte Stativ ist sowohl in der Höhe als auch mit Bezug auf die Erhitzungsvorrichtung bequem verstellbar. Am Stativ selbst ist eine Asbestdecke angebracht, welche die Wärmestrahlen der Heizvorrichtung zurückschlägt. Als Stütze für Pyknometer, Meßflaschen u. s. w., zur Aufnahme des Destillats dienen kleine Bänkehen aus Holz, welche Milchglaseinlage führen. Die Handhabung des Apparates ergibt sich von selbst. — Die Halter für die Kühlvorrichtungen werden als solche auch einzeln in den Handel gebracht, sie lassen sich mit jedem Laboratoriumsstativ verwenden. Geliefert wird der Apparat von der Firma C. Gerhardt in Bonn.

*Einen neuen »schaumfreien« Vakuum-Verdampfapparat* konstruierte Paul Neubäcker<sup>4</sup> in Danzig. Das Äußere des Apparates, der in verschiedenen Größen gebaut wird, unterscheidet sich von der üblichen Form in nichts. Das Innere läßt eine Abweichung erkennen. Es beruht nämlich die schaumverhindernde Wirkung des Apparates auf dem Prinzip: »Der in jeder Schaumblase befindliche Dampf soll durch den Bau des Apparates gezwungen werden, sich plötzlich auszudehnen. Durch die Ausdehnung platzt die umgebende Flüssigkeitshülle der Schaumbläschen«. Um diese Wirkung zu erzielen, ist in den Dampfraum ein Zwischenboden eingebaut worden. Von diesem Boden führt ein, beziehentlich bei größeren Apparaten mehrere durch Ventilteller abgeschlossene Stutzen nach oben, ein Einhängerohr nach unten in den Flüssigkeitsraum des Apparates. Sobald die Verdampfung der Flüssigkeit in Gang gekommen ist, werden zunächst die entstehenden Dämpfe durch den Zwischenboden so lange gehindert zu entweichen, bis der Druck allmählich so gesteigert ist, daß er den oder die Ventilteller heben kann. In diesem Augenblicke treten die Dämpfe aus dem Dampfraum unter dem Zwischenboden in den Dampfraum über demselben, expandieren hierbei um die Federspannung der Ventile, die Schaumbläschen platzen, und die Dämpfe entweichen frei nach oben. Dabei fallen die Flüssigkeitsteilchen in Form von Tropfen nach unten und werden durch das Einhängerohr nach unten geführt. Da alle Schaumbläschen diese Expansion durchmachen müssen, ist die Wirkung eine vollständige. Durch die abgeschleuderten Flüssigkeitsteilchen entsteht eine lebhaft Zirkulation, sodaß die Verdampfungsleistung des Apparates eine bedeutende Steigerung erfährt.

*Einen neuen Fraktionierhahn* brachten die Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, G. m. b. H., Berlin, in den Handel. Der Hahn gestattet beim Destillieren die einzelnen Fraktionen schnell, bequem und exakt zu trennen, ohne daß es nötig ist, die Vorlagen zu wechseln<sup>5</sup>.

1. Amer. Journ. Science 19. 188; d. Chem. Centralbl. 1905, 955.
2. Ztschr. f. Unters. d. Nahrungsm. 1905, II, 505; d. Pharm. Ztg. 1905, 940, Abbild.
3. Ztschr. f. angew. Chem. 1905, No. 26; d. Apoth.-Ztg. 1905, 567, Abbild.
4. Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm. 1905, 167, Abbild.
5. Chem.-Ztg. 1905, 786; Apoth.-Ztg. 1905, 629, Abbild.

**Rückfluß- und Destillationskühler mit Kugel-Innenkühlung;** von K. Lüdecke<sup>1</sup>. Der Kühler soll durch die Kühlanordnung — Wasser innen und Luft außen — von hervorragender Wirkung sein, trotz seiner Kürze. Er hat sich vorzüglich bewährt beim lebhaften Kochen unter Rückfluß von großen Mengen Äther, Chloroform oder Benzol u. s. w., wie beim Abdestillieren dieser Flüssigkeiten. Ein großer Vorzug dieses Kühlers besteht darin, daß er beim Kochen unter Rückfluß selbst auf dem Wasserbade kein Wasser auf seiner Oberfläche kondensiert. Der Kühler wird von Wagner & Münz in München hergestellt.

**Glaskühler mit Kugelmundstück;** von F. Hinden<sup>2</sup>. Korke und Gummipfropfen werden bekanntlich durch heiße Dämpfe nach verhältnismäßig kurzer Zeit zerstört und unbrauchbar. Um bei Operationen mit Glaskühlern die dadurch verursachten Störungen zu beseitigen, hat Verf. Kühlapparate konstruiert lassen, die an dem einen Ende ein konisch erweitertes Kugelmundstück tragen. Mit diesem Kugelmundstück werden die betreffenden Kühler einfach auf die zu verwendenden Kolben, Erlenmeyer- oder Bechergläser unter ganz schwachem Drucke aufgesetzt, wodurch eine für wässrige oder alkoholische Dämpfe vollauf genügende Dichtung erzielt wird. Das Kugelmundstück bildet außerdem noch einen Universalverschluß, indem eine ganze Reihe der verschiedensten Kolbengrößen, Erlenmeyerkolben, kleiner Bechergläser, zu einem und demselben Kugelmundstück ohne weiteres paßt. Das Zusammenstellen oder Auseinandernehmen der in Betrieb befindlichen Apparate kann fast momentan erfolgen, sodaß auch hinsichtlich der Beweglichkeit zum event. Schütteln des Kochgefäßes nichts zu wünschen übrig bleibt. Die Apparate unterstehen dem Gebrauchs-Musterschutz und werden von der Firma Franz Hegershoff in Leipzig geliefert.

**Ein erprobter Kühler** nach H. E. Burgess<sup>3</sup>. Derselbe wirkt durch Innen- und Außenkühlung bei großer Berührungsfläche. Eine besondere Vorlage dient dazu, um in luftverdünntem Raume destillieren und die Vorlagen ohne Unterbrechung des Vakuums wechseln zu können. Diese Kühler liefern C. E. Müller, Orme & Cie. in London.

**Apparate zur Anwendung des Wasserdruckes in der pharmazeutischen Praxis** empfiehlt W. Bruns<sup>4</sup>, Elberfeld. Dieselben ermöglichen das Auspressen von Substanzen, das Filtrieren von Lösungen und Auswaschen von Niederschlägen. Auch lassen sich mit diesen Apparaten Fluidextrakte herstellen, ohne daß Eindampfen erforderlich ist.

**Einen Apparat zum Lösen und Filtrieren großer Quantitäten Gelatine, Agar-Agar u. s. w.** hat C. Blecher<sup>5</sup> konstruiert. Der Apparat kann in drei Größen von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf in Berlin N. bezogen werden.

**Einen Drogenextraktionsapparat** empfiehlt Nelson<sup>6</sup> z. B. zur Darstellung von entbittertem Extractum Cascarae Sagradae.

**Extraktionsapparat für schwere Flüssigkeiten.** Zur Extraktion von Flüssigkeiten mit anderen Flüssigkeiten von hohem spezifischen Gewicht empfiehlt Lolke Dokkum einen einfachen Apparat. Derselbe unterscheidet sich vom Soxhlet-Apparat vornehmlich durch die Form des mit Glashahn versehenen Ablaufrohres und den langen, röhrenförmigen Extraktionsraum. Verf. hat sich besonders bei Alkaloidbestimmungen des Apparates mit Vorteil bedient. Bezugsquelle: J. C. Marius in Utrecht<sup>7</sup>.

**Einen einfachen Extraktionsapparat für mikrochemische Arbeiten** empfiehlt N. Schoorl<sup>8</sup>. Derselbe ist eine Nachbildung des Berntropschen Apparates

1. Chem.-Ztg. 1905, 1282; Apoth.-Ztg. 1905, 46, Abbild. 2. Chem.-Ztg. 1905, 809; Apoth.-Ztg. 1905, 641, Abbild. 3. Chem. News 90, 249; d. Pharm. Ztg. 1905, 199, Abbild. 4. Pharm. Ztg. 1905, 209, Abbild. 5. Chem.-Ztg. 1905, 245; d. Pharm. Ztg. 1905, 295. 6. Amer. Drugg. 1904, No. 560; d. Pharm. Ztg. 1905, 110, Abbild. 7. Pharm. Weekbl. 1905, No. 5; d. Pharm. Ztg. 1905, 199. 8. Pharm. Weekbl. 1905, No. 11; d. Pharm. Ztg. 1905, 294, Abbild.

und besteht aus einem Kühler und zwei ineinander gehängten Reagensgläsern, deren kleineres unten durchbohrt ist und mittels Drahts in das größere gehängt wird. Man verschließt die Durchbohrungen mit Watte, füllt das zu extrahierende Pulver ein und hängt so tief in das weitere Glas, daß es in die Extraktionsflüssigkeit eintaucht. Dann setzt man den Kühler auf und kocht eine Stunde lang. Darauf wird das kleinere Gläschen in die Höhe gezogen und nun durch die Dämpfe des Extraktionsmittels noch eine halbe Stunde nachgewaschen.

*Ein neuer Apparat zum Extrahieren von Flüssigkeiten*, wie ihn E. Marmeli<sup>1</sup> in Vorschlag gebracht hat, unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Soxhletschen dadurch, daß das Zuführungsrohr der Dämpfe in den Zylinder von oben durch den Pfropfen hinein gelangt und der Siphon in ein Rohr endet, das bis auf den Boden des Extraktionskölbchens reicht. Die zu extrahierende Flüssigkeit bringt man in den Zylinder bis zu etwa 2 cm unterhalb der Eintrittsstelle des Siphonrohres. Die Arbeitsweise ist die bekannte. Eine einfachere Form dieses Apparates kann sich leicht jeder selbst aus Laboratoriumsmitteln herstellen.

*Über einen neuen Dampf- und Druckperkolator* berichtete W. Lenz<sup>2</sup>. Der Apparat gestattet die Perkolation von Pflanzenpulvern unter Anwendung von Wärme. Ist die Arbeit des Ausziehens bezw. Erwärmens beendet, so gewinnt man den in dem Pflanzenpulver zurückgehaltenen Auszug durch Einpressung von Luft in den geschlossenen Apparat mittels einer Fußdruckluftpumpe, wie sie für Fahrräder benutzt wird. Die letzten Reste flüchtiger Lösungsmittel kann man durch Heizung des Dampfmantels abdestillieren.

*Ein Perkolator-Schüttelrohr* für die Bestimmung der Alkaloide nach der amerikanischen Pharmakopöe hat M. Gordin<sup>3</sup> in Vorschlag gebracht.

*Ersatz für kleine Scheidetrichter*. Um kleine Mengen Flüssigkeit mit Äther, Benzol, Chloroform oder dergleichen anzuschütteln, kann man sich eines von R. Doht<sup>4</sup> in Vorschlag gebrachten Winklröhrchens bedienen. Um z. B. mit Äther anzuschütteln, füllt man ein mit einem seitlichen Ansatzrohr versehenes Röhrchen bis zur Höhe des Ansatzrohres, verschließt letzteres mit dem Mittelfinger, überschichtet die unten befindliche Lösung mit Äther, verschließt das Röhrchen oben mit dem Daumen derselben Hand und schüttelt gut durch. Wenn sich die Flüssigkeiten getrennt haben, läßt man durch das Ansatzrohr den Äther ausfließen.

*Einen Sicherheitstrichter* mit seitlichem, oben außen beginnendem und unten innen endigendem Luftentweicherrohr brachte die Firma M. Brühner, Hamburger Metallwalzwerke in Hamburg-Billwärder, in den Handel (Gebrauchsmuster No. 250 671). Der sehr gut gearbeitete Trichter gestattet das Einfüllen jeder Art Flüssigkeit in sehr gleichmäßigem schnellen Strom<sup>5</sup>.

*Neuerungen an Waschflaschen* schlug A. Villiers<sup>6</sup> vor. Die Gaszufuhröhre ist zweckmäßig in ihrem unteren Ende geschlossen und kugelig verdickt, zeigt aber sternförmig angeordnete Löcher, durch welche das zu waschende Gas in die Waschflüssigkeit geleitet wird. Hierdurch wird eine feine Verteilung des Gases und gleichzeitig natürlich eine schnellere Reinigung desselben erzielt. Um das Zurücksteigen der Flüssigkeit zu verhüten, ist in der mittleren Ausbuchtung des Aufsatzes ein Glasventil mit angesmolzener Führungstange angebracht, welches sich gegen die obere Wand der Ausbuchtung eng anschließt, sobald die Waschflüssigkeit bis dahin empor steigt.

1. d. Chem. Centralbl. 1905, II, 1569, Abbild. 2. Ber. d. D. pharm. Ges. 1905, 186, Abbild. 3. Amer. Journ. of Pharm. 1905, 463; d. Apoth.-Ztg. 1905, 897. 4. Chem.-Ztg. 1905, 809; d. Pharm. Ztg. 1905, 294, Abbild. 5. Pharm. Ztg. 1905, 558. 6. Bull. des scienc. pharm. 1905, No. 8; d. Pharm. Ztg. 1905, 759, Abbild.

*Ein einfaches Ventil für Waschflaschen* empfiehlt E. Waters<sup>1</sup>. Es wird in folgender Weise hergestellt: Ein 15 cm langes Glasrohr von 4–5 mm lichter Weite wird ca. 3 cm von einem Ende entfernt in kleiner Flamme ein wenig ausgezogen. Das Ventil wird aus einem Stück dünnwandigen Glasrohres gemacht, das lose in das weitere Rohr hinein paßt und ringsum ca. 0,5 mm freien Raum läßt. Das abgerundete Ende des engeren Rohres wird dann in die Verjüngung des weiteren Rohres eingeschliffen und schließlich letzteres an seinem Ende halb zugeschmolzen. Die Waschflasche selbst unterscheidet sich von einer gewöhnlichen nur dadurch, daß in den Stopfen derselben noch ein drittes kurzes Rohr gebracht wird, das bequem mit dem Daumen verschlossen werden kann.

*Schnellfilter*; von R. Gaedicke<sup>2</sup>. Der Trichter besteht aus drei Teilen, die je nach Ausführungsform getrennt oder vereinigt hergestellt sind. Die wesentliche Neuheit ist der Siebkonus (Porzellan). Er ist die Unterlage für das Filterpapier und besitzt bei Ausführung 1 einen geschliffenen Rand, der einen hermetischen Verschuß zwischen Konus und aufstehendem Glasrichter gestattet, wenn der Rand befeuchtet ist. Beim Filtrieren tropft oder fließt das Filtrat vom Konus in den Glasrichter ab und von ihm in das Ablaufrohr. Die mehrfach gebogene Form dieses Rohres sichert, daß das ablaufende Filtrat stets saugend wirkt, da ja Konus und Glasrichter hermetisch aneinander schließen. So saugt das ablaufende Filtrat kontinuierlich neue Flüssigkeit aus dem Niederschlagsbrei durch das Filterpapier. Liegt dessen oberer Rand fest am Konus an, so bleibt der Minderdruck bestehen, auch wenn aus dem Filterkegel alle Flüssigkeit abgesogen ist. Der Trichter funktioniert umso besser und exakter, je reiner und fettfreier er gehalten wird. Der Apparat ist gesetzlich geschützt und von dem Universitätsmechaniker Fritz Köhler, Leipzig, zu beziehen.

*Saugtrichter mit gespanntem Filter*; von W. Lenz<sup>3</sup>. Der aus Messing bestehende Trichter wird von Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin, hergestellt. Der untere spitze, in die Trichterröhre übergehende Teil trägt an seinem oberen Absatze innen eine rechtwinkelig ausgedrehte ringförmige Vertiefung, in die eine ebene runde Siebplatte gut paßt. Auf die Siebplatte wird das in Größe der ganzen Rundung geschnittene Filter gelegt. Auf dieser kommt ein dünner Messingring, der die kreisförmige Fuge zwischen Siebplatte und der umgebenden ringförmigen Fläche deckt. Als dann wird der obere Teil, der eigentliche Trichter, mit seinem auf den unteren Teil passenden Gewinde aufgeschraubt, und so das Filter gespannt und abgedichtet. Ein so hergestelltes Filter verträgt auch eine mechanische Behandlung.

*Verbesserter Saugtrichter mit lose eingelegter Filterplatte*; von J. Katz<sup>4</sup>. Da bei der Anwendung von gelochten Filterplatten ein vollständiger Abschluß der Filtrierpapierscheibe gegen die Wand des Trichters nur schwer, oder überhaupt nicht erreicht wird, empfiehlt Verf. Porzellantrichter zu verwenden, welche an der Auflagestelle der Filterplatte noch einen zweiten Ringwulst besitzen. Die Filterplatte ist um die doppelte Breite dieses Ringwulstes kleiner als der Innendurchmesser des Trichters und ist genau so dick, wie der Ringwulst hoch ist. Hierdurch wird erreicht, daß die obere Ringfläche des Wulstes mit der oberen Fläche der Filterplatte eine Ebene bildet, auf der das Filtrierpapier glatt aufliegt. Der ringförmige, schmale Spalt, der zwischen der Filterplatte und dem Trichter bleibt, wirkt beim Absaugen genau wie eine kreisförmige Reihe von Löchern. Um ein Verschieben der Filtrierpapierscheibe beim Aufgießen der Flüssigkeit zu verhindern, beschwert man sie mit einem beigegebenen unten plangeschliffenen Porzellanring. Der Trichter wird vorläufig in 3 Größen angefertigt, passend für die gebräuchlichen runden Filterscheiben von 5½, 9 und 15 cm Durch-

1. Journ. Amer. Chem. Soc. 27, 298; d. Chem. Centralbl. 1905, I, 1289.
2. Apoth.-Ztg. 1905, 588, Abbild.
3. Ber. d. D. pharm. Ges. 1905, 361.
4. Apoth.-Ztg. 1905, 873, Abbild.



messer. Der Innendurchmesser des Trichters ist etwa 2–3 mm größer gehalten, als die betreffenden Filter, so daß zwischen Filterrand und Trichterwandung ein kleiner freier Spielraum bleibt und hierdurch jede Faltenbildung an den Rändern des Filtrierpapiers unmöglich ist. Ein Durchsaugen des Niederschlages kann daher nicht stattfinden. Lieferant des Trichters ist Franz Hegershoff in Leipzig.

**Koliertrichter »Protos«.** Seitens der bekannten Firma Lüscher & Bömper, Fahr (Rheinland), wird ein neuer Koliertrichter, »Protos«, in den Handel gebracht, der die leidigen Koliertücher sowohl in der Rezeptur wie in der Defekur zu ersetzen bestimmt ist. Der Trichter besteht aus zwei Teilen, dem oberen weiten Teil und dem unteren in die Trichterröhre verjüngten Teile. Zwischen beide wird eine Scheibe Gaze als Koliermittel eingeklemmt. Der aus Hartgummi gefertigte Apparat wird in zwei Größen geliefert, von denen die kleinere 8 cm oberen Durchmesser besitzt, die größere 12 cm weit ist. Die Vorzüge des »Protos« sind in seiner trichterförmigen Gestalt, die es ermöglicht, Flüssigkeiten direkt ins Standgefäß zu kolieren, und in seinem indifferenten und dabei dauerhaften Herstellungsmaterial zu erblicken. Dazu kommt die Möglichkeit, den Trichter, weil aus zwei Teilen bestehend, leicht reinigen zu können<sup>1</sup>.

Eine *neue Filtrerröhre* empfiehlt P. Mason<sup>2</sup>. Bei dieser Röhre zum Filtrieren (durch Papierstoff oder Asbest) ist der Stiel getrennt von der Filtrerröhre und so in die letztere eingeschliffen, daß er von ihr festgehalten wird und zugleich als Lager für die Porzellanfilterscheibe dient. Zur Bereitung des Filters verschließt man die Stielmündung mit dem Finger, füllt die Röhre halb mit Wasser, bringt die Scheibe ein, darauf das Filtermaterial, läßt das Wasser auslaufen und verleiht dem Filter mittels eines flach abgeschmolzenen Glasstabes die gewünschte Dichte. Ist die Filtration zu Ende, so wird der Stiel gelockert, leicht gehoben (wodurch das zurückgebliebene Waschwasser von selbst abläuft) und dann über die Röhre hinaufgeschoben (weshalb er ein wenig länger sein muß als letztere); das Filter kann dann heraus genommen werden, nachdem es die an den Wänden haftenden Teilchen auf seinem Wege noch aufgenommen hatte.

*Zur Beschleunigung des Filtrierens* läßt W. Emmerich<sup>3</sup> eine durch D. R.-P. Nr. 157388 geschützte kleine Vorrichtung benutzen. Dieselbe dient zur Erzeugung einer von Gasblasen unterbrochenen Flüssigkeitssäule beim gleichzeitigen Durchströmen von Gas und Flüssigkeit und besteht lediglich aus einer Röhre mit einer oder mehreren S- oder schleifenförmigen Biegungen nach oben, wobei diejenigen Stellen, die einen nach oben führenden mit einem nach unten führenden Röhrenteil verbinden, verengt sind. Das die Röhrenchen passierende Filtrat wirkt gleichzeitig saugend und befördert so selbsttätig den Filtriervorgang.

Eine *neue Filtriervorrichtung für analytische Zwecke* konstruierte P. W. Shimer<sup>4</sup>. In ein Glasrohr von 2 Zoll Länge und 1 Zoll Durchmesser wird ein engeres Glasrohr durch einen einfach durchbohrten Gummistopfen eingeführt in der Weise, daß dieses enge Rohr direkt über dem Stopfen endigt. Dieses Röhren dient dazu, das Filterrohr mit der Saugflasche zu verbinden. In das Filterrohr wird ein 1,5 mm dickes, dicht anschließendes Plättchen Pianofilz gebracht und darauf eine hinreichend dicke Schicht Filtrierpapierbrei unter Saugen, wie beim Beschicken der Gooch'schen Tiegel. Nach der Filtration und dem Waschen wird das Filter mit dem Niederschlage von unten aus dem Röhrenchen heraus gestoßen, verascht und gewogen.

*Das Filtrieren mit Goochtiegeln;* von H. Vollers<sup>5</sup>. Verf. hat den

1. Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm. 1905, 283. 2. Chem. News 91, 180; d. Pharm. Ztg. 1905, 485, Abbild. 3. Ztschr. f. angew. Chemie 1905, 501. 4. Journ. Amer. Chem. Soc. 27, 287; d. Chem. Centralbl. 1905, I, 1185. 5. Chem.-Ztg. 1905, 1088; d. Apoth.-Ztg. 1905, 870, Abbild.

bekannten Goochtiiegel abgeändert, um die dem Tiegel bisher anhaftenden Übelstände zu beseitigen. Der neue Tiegel hat einen zylindrisch nach innen eingedrückten Boden, der seitlich durchlöchert ist. Die Löcher laufen parallel mit der Fläche des eigentlichen Bodens. Hierdurch wird verhindert, daß Teilchen des verwendeten Asbestes beim Aufstellen des Tiegels aus den Löchern des Bodens herausfallen. Auch wird das Asbestfilter derart festgehalten, daß eine Lockerung ausgeschlossen ist. Das Asbestfilter kann kräftig in den Tiegel hinein gepreßt werden. Sollte das Durchlaufen der Flüssigkeit nicht schnell genug gehen, so ist es nur nötig, mit einer zum Winkel gebogenen Nadel in die seitliche Durchlöcherung — meistens genügt es in einige Löcher — hineinzustechen. Der Tiegel ist von C. Gerhardt, Chem. Utensilien, Bonn, zu beziehen.

*Zum Absaugen von Flüssigkeiten über Niederschlägen* ohne die Gefahr, letztere aufzurühren, bedient man sich nach M. Heinze<sup>1</sup> einer einfachen Schwimmvorrichtung. Ein Kork wird durchbohrt, und durch die Bohrung wird ein feines, kurzes Glasröhrchen geführt, an welches eine Wasserluftpumpe entweder direkt oder mit zwischen geschalteten Flaschen angeschlossen ist. Selbstverständlich muß sowohl das Röhrchen als auch der Gummischlauch von möglichst geringem Gewicht sein. In den Korken werden nun auf der Unterseite drei oder vier Nägel eingesteckt, welche einen doppelten Zweck erfüllen sollen. Einerseits sollen sie dem Kork als Beschwerung und zur Balanzierung dienen, wozu ihnen noch Metallringe umgehängt sind, anderseits aber sollen sie gerade soviel herausragen, daß das Glasröhrchen beim Senken des Schwimmers nicht in den Niederschlag hinein reichen kann, vielmehr ein Zwischenraum von 3 bis 5 mm zwischen Korkende und Niederschlag überhaupt sich befindet.

*Ein Aräometer, wie es sein soll*, wurde von M. Heinze<sup>2</sup> in Vorschlag gebracht. Nach des Verfassers Erfahrungen muß eine gute Spindel aus gutem Glase von geringer Kontraktionsfähigkeit und Durchlässigkeit gefertigt sein, einen dünnen Schaft haben, wodurch eine genaue Einteilung ermöglicht wird, und ferner eine möglichst lange Gestalt. Der Übergang des Schaftes in den Spindelkörper soll sich mehr einer Spitze als einer Halbkugel nähern, damit etwaige suspendierte Teile in der zu spindelnden Flüssigkeit keine Gelegenheit haben, sich auf dem Spindelkörper abzulagern. Aus demselben Grunde sollen die üblichen Kugeln am unteren Ende durch eine spitz zulaufende Form ersetzt werden. Die Spindeln »spielen« leichter. Die Spindel müßte auch, damit sie von Zeit zu Zeit justiert werden kann, oben oder unten einen Glasknopf besitzen, welchen man, sobald die Spindel die Erscheinung des »Schwererwerdens« zeigt, mit feinem Schmirgel etwas abschleifen könnte.

*Senkrecht aufhängbare Aräometerzylinder*, welche den Vorteil bieten, jeder Unebenheit der Unterlage nachzugeben, so daß das Aräometer sich niemals an die Wand des Glases legen oder schiefe in demselben schwimmen kann, hat die Firma S. Hayek<sup>3</sup> in Wilmersdorf-Berlin konstruiert. Der wirklich praktischen Vorrichtung liegt das Prinzip des freihängenden Schiffskompasses zugrunde. Der in dem ersten inneren Ringe freihängende Glaszylinder, welcher die im Branntweinsteuergesetz vorgeschriebenen Dimensionen, und zwar 500 mm innere Höhe und 50 mm innere Weite (Durchmesser) hat, liegt mittels massiven Wulstes aus Glas auf dem Ringe auf, welcher seinerseits in einem zweiten Ringe mittels zweier gegenüberliegenden, in dem Ringe beweglichen Zapfen hängt. Dieser hängt wieder mittels gegenständiger Zapfen in der äußeren Gabel, welche an dem Stativ befestigt ist, das auf einem schmiedeeisernen Dreifuß montiert ist. Der Zylinder ist so nach jeder Richtung hin frei beweglich. Er wird auch in kleineren Dimensionen geliefert.

1. Allg. Chem.-Ztg. 1905, Nr. 28; d. Pharm. Ztg. 1905, 581, Abbild.

2. Allg. Chem.-Ztg. 1905, Nr. 20; d. Pharm. Ztg. 1905, 486, Abbild.

3. Pharm. Ztg. 1905, 294, Abbild.

Eine *neue Pipette*, welche ein genaues Gewicht von rauchender Schwefelsäure, konzentrierter Salzsäure oder Laugen, von Ölen, Petroleum u. s. w. abzulassen gestattet, empfiehlt J. Pieraerts<sup>1</sup>. Die Pipette kann von der Firma Fr. Hugershoff in Leipzig bezogen werden.

*Neue automatische Pipetten* brachte die Firma Greiner & Friedrichs<sup>2</sup> in Stützerbach i. Th. in den Handel.

Eine *automatisch sich einstellende Überlaufpipette mit Glashahn* benutzten Küster und Münch<sup>3</sup> bei sehr exakten Dichtebestimmungen zum Abmessen. Diese Pipette befestigt man zweckmäßig senkrecht an einem Stativ, saugt mit Hilfe eines Gummischlauches an und hält die aufzusaugende Flüssigkeit so, daß die Spitze der Pipette immer  $\frac{1}{2}$  cm weit eintaucht. In dem Augenblick, wo der erste Flüssigkeitstropfen aus der oberen Spitze überfließt, schließt man den Glashahn und entfernt unten das Gefäß mit der Flüssigkeit. An den Spitzen oben und unten zeigt sich dann immer der gleiche Flüssigkeitsmeniskus, so daß die Füllung immer eine sonst nicht erreichbar gleichmäßige ist. Ist die Temperatur des Arbeitsraumes merklich abweichend von der der Flüssigkeit, welche man konstant zu erhalten wünscht, so bringt man die Pipette durch Umhüllen mit Watte (ausschließlich der beiden Spitzen) auf die Flüssigkeitstemperatur durch wiederholtes Aufsaugen und Ausfließenlassen.

*Pipetten mit Saugvorrichtung* wurden von einer französischen Firma in den Handel gebracht. Dieselben bieten den großen Vorteil vor den mit Gummiball versehenen, daß man mit Hilfe der Saugvorrichtung auf das Genaueste jedes gewünschte Niveau einstellen und, auch wenn man die Pipette aus der Hand legt, festhalten kann<sup>4</sup>.

*Apparat zum Abmessen der Hübischen Jodlösung* nach Weiwers<sup>5</sup>. Um die reizenden Wirkungen der beim Ansaugen der Hübischen Jodlösung in den Mund gelangenden Dämpfe auszuschließen, hat Verf. durch die Firma Ehrhardt & Metzger Nachfolger in Darmstadt eine besondere automatische Vollpipette konstruieren lassen, welche außerdem ein rascheres und genaueres Arbeiten ermöglicht, als die sonst üblichen Pipetten. Um jede Lichtwirkung auf die zersetzliche Jodlösung auszuschließen und letztere so viel wie möglich gegen Temperaturschwankungen zu sichern, befindet sich der Apparat in einem tragbaren Holzkasten, welcher außer der Tür einen aufklappbaren Deckel besitzt. Durch letzteren wird erreicht, daß der einmal montierte Apparat zwecks Nachfüllens u. s. w. nicht mehr auseinander genommen zu werden braucht. Der Apparat selbst ist ganz aus dunklem Glase gefertigt.

Einen *Titriraumat mit selbsttätiger Füllung, Nullpunkteinstellung und Überlauferhinderung* brachte die Firma Ströhlein und Co. in Düsseldorf in den Handel unter dem Namen *„Titer constant“*<sup>6</sup>.

*Bürette für Titrationsen heißer Flüssigkeiten*. L. L. de Koninck hatte eine Bürette konstruiert, bei der das Ausflußrohr nach der Seite abgebogen und mittels eines besonderen Halters am Bürettenstativ befestigt war. Goeckel<sup>7</sup> hat diese Bürette, die für genannte Zwecke sehr praktisch ist, etwas abgeändert. Neu ist bei dieser Konstruktion, daß das 20—25 cm lange Seitenrohr nicht rechtwinklig wie bei de Koninck verläuft, sondern möglichst schräg nach oben abgebogen ist, wodurch der Vorteil erreicht wird, daß die Bürette nicht unnötig hoch und für das Auge bequem ablesbar eingespant werden kann. Die so modifizierte de Konincksche Bürette ist von Dr. Heinrich Goeckel, Berlin W., zu beziehen.

- 
- |  |  |
|--|--|
| 1. Apoth.-Ztg. 1905, 471, Abbild.                          | 2. Ztschr. f. angew. Chem.                               |
| 1905, Nr. 12; d. Pharm. Ztg. 1905, 294, Abbild.            | 3. Chem.-Ztg. 1905,                                      |
| Rep. 81; Pharm. Ztg. 1905, 294, Abbild.                    | 4. Bullet. des scienc. pharm.                            |
| mac. 1905, Nr. 4; d. Pharm. Ztg. 1905, 889.                | 5. Chem.-Ztg. 1905, 841,                                 |
| Abbild.  | 6. Chem.-Ztg. 1905, 1127; Apoth.-Ztg. 1905, 926, Abbild. |
| 7. Chem.-Ztg. 1905, 1208; d. Apoth.-Ztg. 1906, 98, Abbild. |  |

*Eine neue Bürette für die Maßanalyse* nach W. Iwanow<sup>1</sup> besteht aus zwei graduierten Glasröhren, welche durch einen gemeinschaftlichen Hahn vereinigt sind. Dieser Hahn hat zwei Durchbohrungen und zwei den beiden Glasröhren entsprechende Ausflußspitzen. Je nachdem man den Hahn dreht, wird bald die erste, bald die zweite Röhre mit ihrem Ausflußstutzen verbunden. Die Doppelbürette gestattet das Titrieren mit zwei verschiedenen Flüssigkeiten ohne Entfernung des Gefäßes mit dem Analysenobjekt, was besonders bei Rücktitrationen von Wert ist. Nach Verf. läßt sich durch die Verwendung der Bürette an Zeit und Arbeit sparen; auch nimmt sie weniger Raum ein und hat einen geringeren Preis als zwei gewöhnliche Meßröhren.

*Schutzringe für geachtete Kolben* brachte L. Pellet<sup>2</sup> in Vorschlag. Die Halsöffnung des Kolbens wird zum Schutz gegen das Zerbrecen beim Umfallen mit einem Kautschukring versehen, der aus einem dicken Gasschlauch geschnitten werden kann. Als weiterer Schutz empfiehlt sich, nach dem Vorschlage von Freibourg zwei Kautschukbänder von 10 mm Breite kreuzweise um den Kolbenbauch zu legen und mit einem umgelegten Eisendraht zu befestigen.

*Ein neuer Saugheber mit Momentunterbrechung*; von der Firma F. Mising<sup>3</sup> in Bielefeld *»Reformsaugheber«* genannt, dient zur schnellen und gründlichen Entleerung von Gefäßen aller Art, deren Entleerung auf anderem Wege Schwierigkeiten bieten würde. Der Apparat besteht aus einem glatten einfachen Steigrohr, an dem eine Saugvorrichtung angebracht ist, die ihrerseits mit einer kräftigen Saugpumpe verbunden ist. Zieht man die Saugpumpe zweimal an, so tritt der Heber in Tätigkeit und entleert das Gefäß selbsttätig und vollständig. In die Saugvorrichtung kann dank ihrer Bauart Flüssigkeit niemals eindringen. Dadurch ist es auch möglich gemacht, eine kräftig wirkende nie versagende Saugpumpe zu verwenden, die infolgedessen in den größten Dimensionen angefertigt werden kann.

*An Glasapparate anschmelebare Hähne für alkalische Flüssigkeiten* stellte Lassar-Cohn<sup>4</sup> aus Phosphorbronze her, da dieses Material gegenüber alkalischen Flüssigkeiten sehr beständig ist. Solche unter Musterschutz gestellte Hähne liefert Dr. R. Muencke in Berlin N.W.

*Ein Wäggläschen für Flüssigkeiten*, welches das Abwägen von Milch und anderer der teilweisen Verdunstung leicht anheimfallender Flüssigkeiten erleichtert, wurde von C. Kippenberger<sup>5</sup> empfohlen. Geliefert wird das Wäggläschen von der Firma C. Gerhardt in Bonn.

*Pyknometerwaschapparat*. Mit dieser Neuerung ist es sehr leicht möglich, Pyknometer gründlich zu reinigen. Durch die Flüssigkeit, welche kalt, warm oder mit Druck austreten kann, findet eine selbsttätige, energische Reinigung der Pyknometer statt. Das Spülwasser kann in einer Auffangrinne gesammelt und abgeleitet werden. Der Apparat (D. R.-G.-M.) wird von der Firma Franz Huguershoff in Leipzig in den Handel gebracht<sup>6</sup>.

*Ein sterilisierbares Augentropffläschchen* brachte die Firma C. Gerhardt in Bonn a. Rh. in den Handel. In ein eiförmiges, aus gutgekühltem Glase hergestelltes Fläschchen mit flachem Boden ist ein Tropfer eingeschliffen, welcher oberhalb seines Schließes eine kleine, kugelförmige Erweiterung hat. An diese ist ein den Rand des Fläschchens gegen Staub schützender Glasring, sowie ein horizontaler Zapfen angeschmolzen. Auf dem Tropfer sitzt ein zylindrisches Hütchen von Paragummi. Zur Sterili-

1. Journ. russ. phys.-chem. Ges. 37, 91; d. Chem. Centralbl. 1905, I, 1430, Abbild.

2. Bull. de la Soc. de Chim. de Suor. et Dist. 22, 487;

3. Pharm. Ztg. 1905, 199, Abbild.

8. Vierteljahresschr. f. prakt.

Pharmaz. 1905, 406, Abbild.

4. Chem.-Ztg. 1905, 901, Abbild.

5. Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, Nr. 26; d. Apoth.-Ztg. 1905, 567, Abbild.

6. Chem.-Ztg. 1905, 1129; d. Pharm. Ztg. 1905, 1033, Abbild.

sation wird das Fläschchen in die Klemme eines besonderen Kochgestelltes gesteckt und der Tropfer nach Abnahme des Gummihütchens umgekehrt (also Spitze nach oben) aufgesetzt. Nach 8 Minuten langem Kochen ist das Innere des Tropfers vollständig steril. Die Tropfpipette wird nun an dem nicht heiß gewordenen Zapfen umgedreht und in den Flaschenhals, mit der Spitze nach unten, eingesteckt, wobei der Zapfen in die obere Klemme des Kochstatives geschoben wird. Die Pipette schwebt so über dem Flaschenhals, und der Dampf der siedenden Flüssigkeit umströmt ihre Außenseite, so daß diese in etwa 8 weiteren Minuten ebenfalls vollständig keimfrei ist. Nach kurzer Abkühlung ( $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Minute) schiebt man den Zapfen aus der Klemme, der Tropfer fällt in den Flaschenhals, und das Gummihütchen wird sofort oder nach weiterer (1—2 Minuten) Abkühlung aufgesetzt<sup>1</sup>.

*Eine neue Tropfvorrichtung*, welche dazu bestimmt ist, einen oder eine beliebige Zahl Tropfen an einen bestimmten Ort, z. B. ins Auge oder ins Ohr, zu bringen, wurde von Wilh. Brauns<sup>2</sup> in Quedlinburg in den Handel gebracht. Der Gebrauch ist äußerst einfach: Man entfernt den kleinen Gummverschluss an der Ausflußöffnung, hält das Glas so, daß die Flüssigkeit in den Auslauf tritt, legt dann den Zeigefinger der rechten Hand auf die Membrane, welche den oberen Tubus der Röhre verschließt, und bringt dann durch einen leichten Druck einen Tropfen zum Auslaufen.

Eine neue Form von Tropfenbildnern und Tropfflaschen hat Aug. Koren jr.<sup>3</sup> konstruiert.

*Tropfflasche* nach P. Luhn. Der Hals der Flasche, der durch eine große Öffnung mit dem Flaschenbauch verbunden ist und sich quer über den Flaschendeckel bis zur entgegengesetzten Seite hinzieht, ist an letzterer Seite nochmals mit dem Flaschenbauche durch eine kleine Öffnung verbunden, um den Inhalt der Flasche mit ungeschwächtem Strahl und auch tropfenweise ausgießen zu können. (D. R.-G.-M. Nr. 150597.)<sup>4</sup>

*Sterilisierbare Tropfflaschen mit luftdichtem Verschuß ohne Rillen* (D. R.-G.-M. 200879) in den Größen für 10, 20 und 30 ccm Inhalt wurden von F. R. O. Goetze, Leipzig, Härtelstr. 4, in den Handel gebracht<sup>5</sup>.

*Einen Ätherflaschenverschluss*, der das Öffnen und Schließen der Flasche mit einer Hand gestattet, empfiehlt H. v. Baeyer<sup>6</sup>. Der neue Ätherpfropfen besteht aus Griff, Pfropfen und Führungsstift, die in starrer Verbindung stehen. Beim Gebrauch faßt man den Griff zwischen Zeige- und Mittelfinger und hält mit den übrigen Fingern derselben Hand die Flasche. Durch Strecken des Zeige- und Mittelfingers wird die Flasche derart geöffnet, daß die ganze Weite des Flaschenhalses bis auf den geringen Umfang des Führungsstiftes ausgenützt werden kann. Beim Beugen der beiden Finger tritt der Pfropfen, durch den Stift geführt, wieder in den Hals der Flasche und schließt sie dicht ab. Die Stiftpfropfen sind von C. Stiefenhof, Instrumentenfabrik in München zu beziehen. Preis: 2 Mk.

*Chloroformtropfstube mit zugeschmolzenem Ausfluß*. Das Chloroform ist in dieser Tube gegen das Licht geschützt, in braunen Glastuben aufbewahrt und durch Verschmelzen der Öffnungen gegen die Luft, sowie gegen Auslaufen und Verdunsten absolut gesichert. Bei Benutzung wird die Glastube durch Abbrechen zweier zugeschmolzenen Enden geöffnet. Zu diesem Zwecke sind die letzteren an geeigneter Stelle durch Einfeilen markiert. Die Tube gestattet ohne Anwendung irgend welcher Tropfvorrichtung oder dergleichen eine Dosierung des Chloroforms. Die Flaschen enthalten ca. 60 ccm, so daß selbst für Operationen von langer Dauer zwei dieser Tuben

1. Pharm. Ztg. 1905, 694, Abbild.

2. Pharm. Ztg. 1905, 1034,

Abbild.

3. Tidskr. for Kem. a. Pharm. 1905, Nr. 11; d. Pharm. Ztg.

1905, 582, Abbild.

4. Pharm. Ztg. 1905, 694.

5. Apoth.-Ztg.

1905, 857, Abbild.

6. Münch. med. Wochenschr. 1905, 262; d. Pharm.

Centralh. 1905, 478.

zureichen. Diese Neuerung liefert das Medizinische Warenhaus A.-G. in Berlin N.<sup>1</sup>

**Flüssigkeits-Tropffläschchen** nach Anton Gwiggner<sup>2</sup>. Dieses Tropffläschchen ist aus Hartgummi gearbeitet, gestattet die bequeme Entnahme von Tropfen und besitzt außerdem einen sicheren Verschluss, der ein Ausdampfen beim Aufbewahren verhindert. Die Entnahme geschieht durch eine seitliche Tropfspitze, nachdem vorerst die kleine Schutzkappe abgeschraubt wurde. Die obere Verschlusskappe wird etwas aufgedreht, so daß durch eine dort befindliche kleine Öffnung Luft eindringen kann. Nach dem Gebrauche wird das Fläschchen durch einfaches Zerschrauben der Verschlusskappe, wodurch das kleine Loch sich schließt, und Anschrauben der seitlichen Schutzkappe vollständig gegen Ausdampfen gesichert. Dieses Fläschchen wird von der Firma W. J. Rohrbecks Nachfolger, Wien I, in den Handel gebracht.

**Gießflasche mit Ablaufvorrichtung.** Die Stöpselflasche hat den Zweck, ein Entleeren im geschlossenen Strahle durch Drehung des Stopfens zu ermöglichen, ohne daß derselbe gelüftet wird. Bei stark riechenden, gesundheitsschädlichen Flüssigkeiten — z. B. Salzsäure, Ammoniak, Schwefelammonium, Brom u. s. w. — wird das Ausströmen der beim Lüften des Stöpsels aus der Flasche austretenden Gase vermieden. Bei Ausgießen der Flüssigkeit läuft kein Tropfen an der Flasche herunter, es ist ein Beschränken der Flasche, ein Verätzen der Hände u. s. w. ausgeschlossen. Die Flasche läßt sich bequem mit einer Hand bedienen. Ein Fortlegen des Stöpsels ist nicht notwendig. Das Entweichen eines Tropfens aus der Luftzuführungsöffnung ist auch bei Kopfstellung der Flasche unmöglich. Endlich läßt sich die Gießflasche auch als Tropfflasche benutzen. Die patentamtlich geschützte Flasche wird von der Firma C. Gerhardt-Bonn, Lager chemischer Utensilien, hergestellt<sup>3</sup>.

**Neue Ausgußflaschen** brachten die Ilmenauer Glashüttenwerke Möller, Jungwirth & Griebel in Ilmenau in den Handel. Dieselben sind mit eingeschlifftem Verschlussstopfen versehen, dessen untere einander diametral gegenüberliegende Längskanäle sich einerseits mit einer Luftöffnung und andererseits mit einer Auslaufsnappe bzw. trichterförmigem Ausfluß des Flaschenhalses beim Entleeren der Flasche decken. Dabei ist es gleichgültig, ob die Flasche ganz oder nur teilweise gefüllt ist. Ein Stoßen findet nicht statt, der Ausfluß geschieht vielmehr vollkommen ruhig<sup>4</sup>.

**Gefäß zur Aufbewahrung hygroskopischer oder Kohlensäure anziehender Stoffe** nach W. Plahl<sup>5</sup>. Dieses Gefäß zeichnet sich durch eine um den Hals laufende Rinne aus, in welche eine Kappe aus Glas gesetzt wird. Die Rinne nimmt das Verschlussmittel auf (Öl, Vaseline u. s. w.), während Hals und Stöpsel des Gefäßes sauber bleiben.

**Eigenartige Bezeichnungen für Giftflaschen** in Form eines biegsamen Metallblechringes mit der Aufschrift »Gift« (Poison), welcher um den Hals der betreffenden Flasche gelegt wird, hat H. Brown<sup>6</sup> in Vorschlag gebracht.

**Einen neuen Apparat für sterilisierte physiologische Kochsalzlösung** empfiehlt Hans Telle<sup>7</sup>. Zu beziehen ist der Apparat von der Firma Otto Preßler in Leipzig, Brüderstr. 89.

**Eine neue und praktische Flasche für Injektionsflüssigkeiten** brachte die Firma von Poncet<sup>8</sup>, Glashüttenwerke in Friedrichshain (N.-L.) unter dem Namen *Conicus* in den Handel. Der Flaschenstöpsel ist bei dieser Flasche konisch ausgebohrt und mit einer Füllmarke versehen, und dient als Gefäß zur Füllung der Spritze, sodaß ein Füllen der Spritze durch direktes Eintauchen in die ganze Flüssigkeit vermieden wird.

- |   |                                   |
|---|-----------------------------------|
| 1. Pharm. Ztg. 1905, 1034.  | 2. Chem.-Ztg. 1905, 671, Abbild.  |
| 3. Chem.-Ztg. 1905, 786, Abbild.                                      | 4. Pharm. Ztg. 1905, 487, Abbild. |
| 5. Österr. Chem.-Ztg. 1905, Nr. 9; d. Pharm. Ztg. 1905, 485, Abbild.  |                                   |
| 6. Chem. und Drugg. 1905, Nr. 1324; d. Pharm. Ztg. 1905, 588, Abbild. |                                   |
| 7. Pharm. Centralh. 1905, 641, Abbild.                                | 8. Pharm. Ztg. 1905, 941.         |

*Eine neue Federdruckinjektionsspritze* beschrieb A. Strauß<sup>1</sup>. Sie ist ganz aus Metall gefertigt und mit einem Metallkolben versehen. Infolgedessen ist sie leicht sterilisierbar. Sie faßt 20 g und kann durch Aufsaugen gefüllt werden, doch ist es besser, den unteren Deckel abzuschrauben und das Heilmittel einzugießen. Die Entleerung geschieht selbsttätig durch eine in der Spritze ruhende Feder. Ein am Griff angebrachter Flügel gestattet ein Einstellen auf beliebigen Inhalt, indem man die Flügelarme in die seitlichen Schlitzte eines Bügels legt. Außerdem kann die Geschwindigkeit des Abflusses durch einen Arretierstift geregelt und unterbrochen werden. Nadeln von verschiedener Länge und Dicke sind der Spritze beigegeben. Verwendung findet dieselbe hauptsächlich zu intramuskulären Einspritzungen besonders des 25%ig. Jodipin. Das Heilmittel ergießt sich ohne jede Druckanwendung und vollkommen schmerzlos in die Muskulatur. Die Einstichstelle wird verrieben und mit einem Stück Leukoplast oder anderem gut klebenden Pflaster bedeckt. Hergestellt wird diese Spritze von der Aktiengesellschaft für Feinmechanik vorm. Jetter & Scheerer in Tuttlingen.

*Eine bequeme und einfache Irrigationsspritze für die Kinderbehandlung* empfiehlt Paffenholz<sup>2</sup>. Es ist dies eine einfache Stempelspritze mit Lederkolben und einem Einschnitt am Ende für Zeige- und Mittelfinger. Der Daumen faßt in den Ring des Kolbens und so kann dieser mit einer Hand bequem bewegt werden. Das Wesentliche liegt in dem Ansatz. In diesem sind zwei sehr sorgfältig gearbeitete Konusventile so angebracht, daß das eine sich nur bei Aufschieben des Kolbens öffnet, beim Druck aber schließt, das andere sich umgekehrt bewegt. Auf die Stützen des Ansatzes sind zwei Gummischläuche aufgeschoben und zwar ein etwas kräftiger Druckschlauch an der Spitze zum Aufsaugen der Flüssigkeit aus dem Gefäß, während an der Seite ein Weichkatheter mit zentraler Bohrung für den Mastdarm des Kindes bestimmt ist. Bei dem Gebrauch wird die Spritze zuerst gefüllt, dann der Weichkatheter in den Mastdarm eingeführt, der andere Schlauch in das Gefäß mit der Eingußflüssigkeit und dann mit der einen Hand die Spritze gehandhabt, mit der anderen das Kind gehalten oder der Weichkatheter an der Mastdarmöffnung bei starkem Pressen des Kindes festgehalten. Bezugsquelle für diese Spritze ist Leonhard Bors in Düsseldorf, Grubenstraße.

*Eine neue praktische Form von Inhalationsapparaten* wurde von der Firma Parke, Davis & Cie.<sup>3</sup> in den Handel gebracht.

*Einen stets gebrauchsfertigen Inhalationsapparat* brachte die Firma Moritz Zwar<sup>4</sup>, Verbandstoffabrik in Dresden, unter dem Namen »*Asthmatik*« in den Handel. Dieser Apparat beruht auf dem gleichen Prinzip wie die Inhalatoren von Drzewiecki und Morhoff, nämlich auf der Verwendung von Chlorwasserstoff-Ammoniakdämpfen, durch welche Medikamente vergast werden, ist aber handlicher und von jedem Laien sofort verwendbar. Jede Wärmeeinwirkung ist bei dem Inhalator »*Asthmatik*« überflüssig. Eine einmalige Füllung macht ihn für längere Zeit ohne weiteres gebrauchsfähig.

*Einen Inhalator für flüchtige Ammonverbindungen* hat Mohrhoff<sup>5</sup> aus einer mehrfach gebogenen Glasröhre konstruiert, die in den Längsteilen ihrer Windungen Ausbuchtungen trägt, während zwei Rohrwindungen an ihren oberen kurzen Biegungen eingelassene, durch Glaspropfen dicht verschließbare Flaschenhälse tragen, durch welche der Apparat mit den zur Gasbildung nötigen Lösungen beschickt wird. Die sich bildenden Dämpfe werden durch ein frei emporragendes Rohrende eingesogen. Der Apparat wird durch das Medizinische Warenhaus A.-G. in Berlin N. in den Handel gebracht.

1. Münch. med. Wochenschr. 1904, 1519; d. Pharm. Centralh. 1905, 583, Abbild. 2. Münch. med. Wochenschr. 1905, 859; d. Pharm. Centralh. 1905, 455. 3. Chem. and Drugg. 1905, Nr. 1805; d. Pharm. Ztg. 1905, 295. 4. Pharm. Ztg. 1905, 1034, Abbild. 5. Pharm. Ztg. 1905, 696, Abbild.

*Glaeoptie* nennen Parke, Davis & Co.<sup>1</sup> einen neuen, ganz aus Glas gefertigten Zerstäubungsapparat. Derselbe besitzt anderen derartigen Apparaten gegenüber den Vorteil, daß er leicht durch Auskochen aseptisch gemacht werden kann; er soll namentlich zum Inhalieren bei Nasen-, Rachen- und Kehlkopfleidern Verwendung finden.

Verschiedene sehr praktische *Abfüllapparate* brachte die Firma Ganzhorn & Kling<sup>2</sup>, Maschinenwerkstätte in Schwäbisch-Hall, in den Handel. Dieselben gestatten ein schnelles und sauberes Abfüllen von Flüssigkeiten auf Flaschen und werden in verschiedenen Größen geliefert.

*Universal-Dosen-Füllmaschine.* Um größere Mengen von Dosen oder Schachteln mit Vaseline, Pomaden, Salben oder ähnliche Massen, die in erwärmtem und verflüssigtem Zustande zur Abfüllung gelangen können, sauber, gleichmäßig und ohne Verlust füllen zu können, ist seitens der Firma Ganzhorn & Kling in Schwäbisch-Hall eine Maschine konstruiert worden<sup>3</sup>.

Ein neuer praktischer *Verschuß für Beutel* wurde unter dem Namen „Rillen-Verschuß „Euland“ von der Firma Leonhardt & Dietz in Frankfurt a. M. in den Handel gebracht. Es sind bei demselben an Stelle der nicht immer sicher schließenden Gewinde zwei Rillen getreten, welche entweder an dem Reifen am Eingang des Beutels oder an dem Deckel angebracht sind. In diese Rillen greift ein Dichtungerring aus Gummi oder anderem elastischen Material ein, der beim Öffnen und Schließen des Verschlusses aus einer Rille in die andere rollt<sup>4</sup>.

*Automatische Etiketten-Kassette „Merkur“.* Unter diesem Namen brachte die Firma Julius Süss jun.<sup>5</sup> in Leipzig, Gellertstr. 7/9, einen neuen gesetzlich geschützten Etiketten-Apparat in den Handel.

Eine *Vorrichtung zum Aufheften der Signaturen* empfiehlt Neitzel<sup>6</sup>. Da ein Schwamm beim Aufdrücken der Etikette zu nachgiebig ist, hat Verf. einen Würfel aus hartem Holz von ca. 5 cm mit Fensterputzleder überzogen und diesen in ein Schälchen mit etwas Wasser gesetzt, wodurch das Leder feucht erhalten bleibt, während beim Aufdrücken der Etikette Widerstand geleistet wird.

*Praktischer Lagerbock.* Seitens der Firma F. Misling<sup>7</sup> in Bielefeld wird eine praktische, durch D. R.-G.-M. geschützte Vorrichtung in den Handel gebracht, die zum Lagern von Fässern dienen soll und die sich ihrer einfachen und leichten Handhabung wegen auch in den Apothekenbetrieb Eingang verschaffen dürfte. Dieser Lagerbock ist aus kräftigem Holz gebaut und eignet sich für die größten wie für kleine Fässer. Seine Bauart ermöglicht es, daß selbst schwere Fässer durch eine verhältnismäßig geringe Kraft auf den Bock gehoben werden können. Das kommt daher, daß die eine seitliche Strebe unten nach Art einer Schaukelstuhl-Kufe stark abgerundet ist. Diese Strebe wirkt als einseitiger Hebel, dessen Drehpunkt sich bei jeder Bewegung verschiebt, wobei die Last, hier das Faß, stets stets ziemlich genau über den Drehpunkt zu liegen kommt.

*Pillenmaschine und Pillenfertigmacher.* Diese Pillenmaschine hat insofern eine Verbesserung erfahren, als bei ihr das Unterteil durchaus fest liegt und sich beim Arbeiten nicht verschieben kann; gleichzeitig hat das Oberteil eine sichere Führung durch die Gleitschiene erhalten. Es sind dies 2 Punkte, die selbst bei einer Handpillenmaschine, welche regelmäßig gebraucht wird, wohl zu berücksichtigen sind und entschieden dazu beitragen, schneller und sicherer mit dem Apparat arbeiten zu können, als es bei den bisher bekannten Systemen möglich war. Der Pillenfertigmacher besteht aus Teller mit Roller und losem Ring und gestattet, sämtliche vorkommende Größen von Pillen damit fertig zu rollen. Außerdem besitzt der

1. Pharmacol Notes 1905, 4; d. Pharm. Centralh. 1905, 507. 2. Vierteljahresschr. f. prakt. Pharmaz. 1905, 264; Apoth.-Ztg. 1905, 877, Abbild.  
3. Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm. 1905, 399, Abbild. 4. Pharm. Ztg. 1905, 487. 5. Pharm. Centralh. 1905, 622, Abbild. 6. Pharm. Ztg. 1905, 29. 7. Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm. 1905, 403, Abbild.



Teller, wie die Abbildung zeigt, einen kleinen Ausschnitt mit Schieber an der Seite, wodurch man die fertigen Pillen bequem in die Schachteln einschütten kann. Bezugsquelle: Aktiengesellschaft für pharmazeutische Bedarfsartikel vormals Georg Wenderoth in Cassel<sup>1</sup>.

Eine neue *Pillenmaschine* ist dem Apotheker Jakob Swidkes<sup>2</sup> in Lemberg in Galizien patentiert worden (D. R.-P. No. 158 392). Innerhalb eines Holzrahmens mit Ausgußzunge liegt eine Metallscheibe mit konzentrisch angeordneten Rillen, über welcher sich eine gleiche Scheibe mit Hilfe eines Griffes drehen läßt. Der Pillenstrang wird durch Niederdrehen der oberen Scheibe zu den Pillen in bekannter Weise zerschnitten. Ein nachträgliches Bunden (Rollieren) der Pillen scheint bei Anwendung dieser Maschine nicht notwendig zu sein.

*Stöckers pharmazeutische Universalpresse für Tinkturen, Pillen, Bougies, Suppositorien und zur Tubenfüllung.* Von der Metallwarenfabrik Gustav Knoche in Meinerzhagen i. Westf. wird eine nach Angaben des Apothekers Stöcker-Elberfeld gebaute Universalpresse in den Handel gebracht, die recht praktisch erscheint. Der aus starkem Metall angefertigte Preßzylinder ist innen und außen gut vernickelt und faßt ca. 1 1/4 Liter, kann aber auch in jeder anderen Größe geliefert werden. Der Deckel ist an zwei Seiten verbreitert und wird durch starke Flügelmuttern mit dem Preßzylinder verbunden. Die Spindel mit extra starkem Gewinde wird durch ein Handrad bewegt, kann aber beim Pressen besonders zäher Massen auch durch einen Doppelhebel gedreht werden. Am Boden des Zylinders ist ein Schraubengewinde angebracht, an welchem mittelst Überwurfmutter die den verschiedenen Benutzungsarten entsprechenden Teile befestigt werden<sup>3</sup>.

Eine *kombinierte Suppositorien-, Kugel- und Stäbchenpresse* wurde von der Firma Robert Liebau<sup>4</sup> in Chemnitz konstruiert. Die Maschine ist durch D. R.-G.-M. No. 2151 geschützt.

*Keyle Zäpfchenpresse.* H. Keyl<sup>5</sup> hat die von ihm selbst konstruierte Stäbchenpresse<sup>6</sup> dadurch vervollkommen, daß er durch Ausdrehen der Verschlusmutter dieselbe zur Aufnahme von Einsätzen für Suppositorien hergerichtet hat, sodaß die Stäbchenspritze bequem in eine Zäpfchenpresse umgewandelt werden kann. Der Inhalt dieser zweiteiligen Einsatzform faßt 2,0 beziehentlich 2,5 g Kakaobutter, was bei der Darstellung von Suppositorien mit Hilfe dieser Presse berücksichtigt werden muß. Es mag noch erwähnt werden, daß die bekannte Stäbchenspritze sich leicht mit der nötigen Vorrichtung für die Zäpfchendarstellung versehen läßt, man braucht dem Fabrikanten nur die Verschlusmutter des Apparates einzusenden, er arbeitet dieselbe durch Ausdrehen alsdann entsprechend um.

*Neue Pulverkapseln,* welche den Vorteil bieten sollen, daß sie sich leicht von selbst öffnen und ebenso leicht ineinander stecken lassen, bringt Apotheker Th. Knauer<sup>7</sup> in Jels (Schleswig) in den Handel. Dieselben sind an dem einen Ende rund abgeschnitten und bieten beim Einführen des Pulverschiffchens gleichzeitig Schutz vor dem Verstäuben.

*Ein Handsieb zur Herstellung von Analysenmustern.* Diese Siebdose besteht aus drei Teilen: einem Deckel, einem Boden, die staubdicht auf den Siebring aufgeschliffen sind. Das Sieb wird in einer Fuge des Ringes mit einer dünnen Drahtschlinge oder bei Florsieben mit einem Faden oder schwachem Gummiring befestigt, so daß es leicht auswechselbar ist. Siebgewebe von Messing, Seidengaze und Platin liefert die Firma C. Desaga in Heidelberg, welche die Siebe in den Handel bringt, auf Wunsch in jeder gewünschten Feinheit. Die Dosen werden in zwei Größen hergestellt: zu 4 und 8 cm Durchmesser<sup>8</sup>.

1. Apoth.-Ztg. 1905, 871, Abbild. 2. Pharm. Ztg. 1905, 198, Abbild.  
3. Apoth.-Ztg. 1905, 442, Abbild. 4. Ebenda 585, Abbild. 5. Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm. 1905, 8, 290. 6. dies. Bericht 1904, 177.  
7. Pharm. Ztg. 1905, 487. 8. Chem.-Ztg. 1905, 862; d. Pharm. Ztg. 1905, 760, Abbild.

**Pulver-Misch- und Siebmaschine »Exelsior«.** Die Pulver-Misch- und Siebmaschine »Exelsior« ist ein amerikanisches Fabrikat, welches in Deutschland durch die Firma Leopold Enoch<sup>1</sup> in Hamburg vertrieben wird. Sie besteht aus zwei Hauptteilen, einer Trommel mit der Misch- und Siebvorrichtung und einem Kasten aus Eisenblech zur Aufnahme des gemischten und gesiebten Pulvers, welche durch einen eingeschobenen Querboden von einander getrennt werden können. Das Mischen der Pulver erfolgt durch Drehen der Kurbel, an welchen je zwei Mischflügel von der üblichen Form sowie zwei Bürsten befestigt sind. Mischflügel und Bürsten sind verstellbar und auswechselbar. Ferner gehören zu jeder Maschine zwei Metallsiebe von verschiedener Maschenweite. Soll ein Pulver gemischt werden, so werden die Bestandteile durch die obere Öffnung in den Apparat geschüttet, nachdem zuvor unter das eingeschobene Sieb der oben erwähnte Querboden eingeschoben worden ist, und die Kurbel in Bewegung gesetzt. Ist die Mischung vollzogen, so wird der trennende Boden herausgezogen und durch Weiterdrehen der Kurbel das Pulver mittelst der beiden Bürsten durch das Sieb getrieben, wobei es in den unteren Kasten fällt. Zwecks Reinigung der Maschine wird der Vorderteil abgenommen und Mischflügel und Bürsten herausgenommen, was durchaus bequem zu bewerkstelligen ist. Die Maschine, die schnell, sorgfältig und staubdicht arbeitet, wird in drei Größen geliefert mit einem Fassungsvermögen von 2½, 5 und 12½ Kilo.

**Apparate zur therapeutischen Anwendung der Radiumstrahlen** wurden in verschiedenen Formen von der Firma C. Fr. Hausmann<sup>2</sup> in St. Gallen (Schweiz) in den Handel gebracht.

**Ein neuer Schüttelapparat nach van Rijn.** Die bisher bekannten Schüttelapparate beruhen teils auf einer Drehbewegung, teils auf einer Schlittenbewegung. Bei den Apparaten mit Drehbewegung tritt in den meisten Fällen eine Zentrifugalwirkung auf, die eine Mischung unmöglich macht; bei den Apparaten mit Schlittenbewegung dagegen ist die Reibung viel zu stark. Der Apparat nach van Rijn<sup>3</sup> wird beide Übelstände beseitigen. Um eine Längsachse ist eine Klemmvorrichtung angebracht, die gestattet, eine Anzahl Flaschen um die Achse herum einzuspannen. Durch ein Trieb- rad, das auf Hand- und Motorbetrieb eingerichtet ist, wird die darüber angebrachte Scheibe gedreht, und diese wiederum bringt durch einen Exzenter die mit der Längschiene verbundene Gleitschiene in pendelnde Bewegung, wodurch diese sowohl, wie auch die Längsachse, sowie die daran befestigte Klemmvorrichtung in pendelnde Bewegung gesetzt wird. Der Apparat ist von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin N., zu beziehen.

**Neue Signierapparate** zur Selbsterstellung der verschiedensten Signaturen werden von Ed. Reinemann in Marburg a. d. Lahn und von Fr. Stohrer in Leipzig hergestellt. Der Reinemannsche Apparat stellt einen verbesserten Pospisil-Apparat dar, mit dem man jede nur gewünschte Schriftart und -größe bis zu den größten Schaufenster-Reklameschildern herstellen kann. Der »Pharmatyp« genannte Apparat von Stohrer stellt eine Kollektion von Druckstöcken zum Selbstdrucken der verschiedensten Handverkaufssignaturen und zum Bedrucken der Buntel dar<sup>4</sup>.

**Neuer sechsfacher Pastillenstecher.** Die Pastillenmasse wird mit Hilfe von dünnem Tragantschleim kunstgerecht angestoßen, auf einer Holz- oder besser Steinplatte mit Hilfe von metallenen Gleitschienen 2—6 mm dick ausgewalzt und mit dem Stecher gleichzeitig je sechs Pastillen geformt. Die Pastillen besitzen einen Durchmesser von 20 mm, sollen tadellos und nach jeder Richtung hin zufriedenstellend ausfallen. Der Stecher selbst soll sich durch Entfernung der Schrauben leicht auseinander nehmen und reinigen lassen. Erfinder des sechsfachen Pastillenstechers ist Apotheker

1. Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm. 1905, 8, 285; Apoth.-Ztg. 1905 858, Abbild. 2. Pharm. Ztg. 1905. 859, Abbild. 3. Apoth.-Ztg. 1905, 373, Abbild. 4. Pharm. Ztg. 1905, 698.

Julius von Trnkóczy<sup>1</sup>, Wien VIII, von dem der Apparat auch bezogen werden kann.

Ein *Schokoladenpastillen-Former* wurde von J. Piehler<sup>2</sup>, München, konstruiert. Der Apparat besteht aus 2 Teilen, dem mit Leitrinne versehenen unteren Teil und dem mit runden Ausschnitten für 10 Pastillen versehenen Oberteil. Beide Teile sind je mit einem durchlochten Handgriffe versehen, um die Teile bequem von einander trennen zu können; der ganze Apparat ist elegant gearbeitet und sauber vernickelt. Zum Gebrauch verfährt man folgendermaßen: Der Apparat wird, nachdem die untere Platte und die für die Pastillen bestimmten Öffnungen leicht eingeölt worden sind, zusammengeschoben und die erwärmte kunstgerecht hergestellte Masse mit Hilfe eines Messers oder eines elastischen Salbenspatels in die Form eingestrichen. Um die Oberfläche der Pastillen zu glätten, schlägt man den Apparat einige Male flach auf die Hand oder besser auf den Arbeitstisch und stellt ihn zum Erkalten an die Seite, ein direktes Abkühlen mittelst Eis ist von Vorteil. Ist der Apparat und sind in ihm die Pastillen erkaltet, so zieht man ihn auseinander und drückt die Pastillen von oben nach unten heraus.

*Automatische Tablettenmaschine »Cütopress«.* Die bekannte Firma Dührings Patentmaschinen-Gesellschaft, Berlin SW., hat, nachdem ihre automatische Tablettenmaschine »Ideal« vielfach im Großbetrieb eingeführt worden ist, für kleinere Betriebe eine Maschine konstruiert, welche, sowohl für Hand- wie für Kraftbetrieb eingerichtet, die Gewähr bieten soll, allen Anforderungen zu genügen. Die Maschinen sind sowohl für die Herstellung von Tabletten von der üblichen Größe und Form eingerichtet, als auch lassen sich mit ihnen Tabletten von ovaler, rechteckiger und viereckiger Form sowie Pillen pressen<sup>3</sup>.

Eine *einfache Tubenfüllmaschine*, welche man sich bequem aus einer kleinen Tinkturenpresse herstellen kann, beschrieb Eschenburg<sup>4</sup>. Man läßt sich vom Klempner (aus nicht zu dünnem Weißblech) einen Zylinder löten, dessen Durchmesser genau der Größe des Preßkolbens entspricht, so daß dieser ziemlich luftdicht in dem Zylinder auf und ab bewegt werden kann. Unter den Zylinder wird ein Boden gelötet und unmittelbar über demselben eine Ausflußröhre angebracht, deren Öffnung gut in die zu füllenden Tuben hineinpaßt. Man füllt die fertige Salbe in den Zylinder, legt ein Stück Pergamentpapier darüber und preßt durch Drehen der Presse die Salbe unten aus der Ausflußröhre hinaus, direkt in die Tuben, welche sehr schnell gewechselt werden können, je nachdem man mehr oder weniger stark preßt.

*Maschinen zum Ausquetschen und Schließen von Zinntuben* brachte die Firma Ernst Gustav Grüne<sup>5</sup>, Hannover, in den Handel.

*Tubenfüllmaschine für Großbetrieb.* Diese Maschine, welche die Firma John J. Griffin & Sons Ltd. in London, Sardina Street W. C., vertreibt und von A. Colton<sup>6</sup> konstruiert worden ist, trägt einen drehbaren Tisch, welcher Messingplatten an der Peripherie trägt, auf welche die gefüllten Tuben gestellt werden. Eine Umdrehung der Welle faßt die Tube oben mit zwei Klemmbaeken, und eine zweite Umdrehung bewirkt zweimalige Faltung des nunmehr platt zusammengedrückten Tubenendes. Eine besondere Vorrichtung ermöglicht die Weite dieser Faltung einzustellen, während der Tisch gehoben oder gesenkt werden kann, je nach der Höhe der zu schließenden Tuben. In einer Minute soll diese Maschine 80 Tuben schließen.

---

1. Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm. 1905, 76, Abbild. 2. Vierteljahresschr. f. prakt. Chem. 1905, 287; Apoth.-Ztg. 1905, 858, Abbild.  
 3. Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm. 1905, 409, Abbild. 4. Apoth.-Ztg. 1905, 820. 5. Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm. 1905, 270; d. Apoth.-Ztg. 1905, 891, Abbild. 6. Chem. and Drugg. 1905, 446; d. Pharm. Ztg. 1905, 859, Abbild.

**Sterilisierbare Wattedbüchse** nach E. H. Oppenheimer<sup>1</sup>. Eine zylindrische Nickelbüchse hat unten einen abnehmbaren Boden mit Bajonettverschluß, oben einen einfachen Abschlußdeckel. Vom Boden aus geht eine kräftige Spiralfeder nach oben, die in einem Nickelteller endigt, so daß die in der Büchse befindliche Watte automatisch nach oben gedrückt wird. Nimmt man den oberen Deckel ab, so liegt die durch ein viereckiges Gitter zurückgehaltene Watte zu Gesicht und kann bequem nach Bedarf portionsweise durch Zupfen entnommen werden. Solche Büchsen liefert die Firma Windler in Berlin, Friedrichstraße.

Eine neue **Laboratoriumszentrifuge** empfiehlt Th. Körner<sup>2</sup>. Die Zentrifuge wird von der Firma Meißner in Freiberg i. S. geliefert.

**Zentrifugen mit auswechselbaren Aufsätzen** zur Untersuchung des Fettgehaltes der Milch und deren Produkte nach Gerbers<sup>3</sup> Verfahren und zur Untersuchung von Harn und anderen Flüssigkeiten. An den nachstehend beschriebenen beiden Typen von Zentrifugen »Perplex« und »Matador«, welche seit einiger Zeit von der Firma Paul Funke & Co., Berlin N. 4, geliefert werden, ist bemerkenswert, daß die zum Ausschleudern dienenden Aufsätze ausgewechselt werden können, um die Zentrifuge für verschiedene Zwecke nutzbar zu machen. Während zur Untersuchung von Milch und Milchprodukten auf Fettgehalt u. s. w. nach Gerbers Verfahren ein Teller-aufsatz zum Ausschleudern des Inhaltes der Butyrometer notwendig ist, benötigt man zur Untersuchung von Harn, Sputum und anderen Flüssigkeiten ein Gehäuse zur Aufnahme der zum Sedimentieren dienenden Gläserchen. Beide Zentrifugensysteme können mit Tellern zu 2 und 4 Proben, größere Matador-Zentrifugen mit Tellern zur Aufnahme bis zu 24 Butyrometern zur Ausführung der Fettbestimmung nach Gerber ausgerüstet werden. Die Gläserchen, welche zur Untersuchung von Harn und anderen Flüssigkeiten beigelegt werden, fassen je 10 ccm und eins von ihnen ist graduiert. Die 4 Gläserchen des Matador-Apparates haben einen Inhalt von ca. 45 ccm. Zur Ausführung der Fettbestimmung nach Gerber ist bei beiden Apparaten ein ca. 2 1/2—8 Minuten langes Schleudern notwendig, während die vollständige Sedimentierung nur ca. 50 Sekunden in Anspruch nimmt.

**Erklärung der technischen Prüfungsmethoden des Deutschen Arzneibuches IV;** von G. Heyl<sup>4</sup>.

Bei der Bestimmung des Siedepunktes, für welche das D. A.-B. keine Anleitung gibt, scheint nach Johannsen<sup>5</sup> und Lückner<sup>6</sup> vielfach der sehr veränderliche Barometerstand nicht genügend in Rechnung gezogen zu werden. Letzterer machte dabei darauf aufmerksam, daß je nach dem Barometerstande bei den vom Arzneibuch vorgeschriebenen Siedepunktsbestimmungen Korrekturen nach oben oder unten angebracht werden müssen, und schlug vor, auf je 10 Barometerskalenteile einen Thermometergrad zu rechnen oder folgende Rechnung zu Grunde zu legen: Angenommen, Wasser siedet irgendwo schon bei 98°, Chloroform bei 59°, so verhalten sich

$$98 : 100 = 59 : x$$

$$x = 60,2.$$

Der gefundene Siedepunkt des Chloroforms wäre demnach von 59° auf 60,2° zu erhöhen.

*Über die Siedepunktangaben des Deutschen Arzneibuches IV*

1. Deutsch. med. Wochenschr. 1905, No. 36; d. Pharm. Ztg. 1905, 859.  
2. Chem.-Ztg. 1905, 128; d. Pharm. Ztg. 1905, 199, Abbild. 3. Pharm. Ztg. 1905, 199, Abbild. 4. Apoth.-Ztg. 1905, 111. 121. 185. 5. Ebenda 397.  
6. Ebenda 422.

machte J. D. Riedel<sup>1</sup> Angaben. Verf. stellte fest, daß die Angaben des Arzneibuches bei reinen Präparaten nicht streng im Einklang mit den von ihm gefundenen Werten standen. Da nun das Arzneibuch für die Bestimmung der Siedepunkte eine Vorschrift nicht gibt, so war Verf. zweifelhaft, ob die Siedepunkte sich auf einen Barometerstand von 760 mm bezögen und stellte von einer Reihe reiner Präparate die Siedepunkte fest und berücksichtigte die einzelnen Druckdifferenzen zwischen 720 und 795 mm.

*Über die Schmelzpunktangaben des D. A.-B. IV;* von P. Siedler<sup>2</sup>. Verf. fand, daß die vom D. A.-B. IV vorgeschriebene Methode zur Bestimmung des Schmelzpunktes manche Mängel aufweist. Das enge Schwefelsäuregefäß gestattet die Anwendung einer nur kleinen Säuremenge, sodaß ein gleichmäßiges Erwärmen kaum möglich ist. Ferner enthält das Arzneibuch sowohl über die Art der Thermometer als auch ihre Korrektur keine Angaben, welcher Mangel sich um so fühlbarer macht, als die im Gebrauch befindlichen Thermometer vielfach starke Differenzen zeigen. Es seien daher Thermometer zu verlangen, die an Apparaten der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt justiert sind. Über einige Präparate, welche auf Veranlassung Verfs von Massatsch der Schmelzpunktbestimmung unterzogen wurden, machte Verf. Angaben, da die Ergebnisse bei reinsten Produkten nicht mit den Angaben des Arzneibuches übereinstimmten. *Pyrazolonum phenyl-dimethylicum*. Der vom D. A.-B. IV verlangte Schmelzpunkt bei 113° wird nie erreicht, da alle Präparate bei 111 bzw. 112° schmolzen. *Pyrazolonum phenyl-dimethylicum salicylicum*. Der vom Arzneibuch angegebene Schmelzpunkt von 91 bis 92° ist richtig, wenn man auch bei etwas rascherem Erhitzen 93 bis 94° finden kann. *Coffeinum*. Das Arzneibuch verlangt 230,5°, doch schmilzt es nach vorgeschriebenem Trocknen bei 234°, im Luftbade sogar bei 236,5°. Lufttrocken schmilzt es bei 229°. *Atropinum sulfuricum*. Verlangt wird 180°, bei vorschriftsmäßigem Erhitzen erhält man aber 186 bis 190°, bei normalem Erhitzen 185 bis 186°. Allerdings kann man bei äußerst vorsichtigem Erhitzen auch den Schmelzpunkt von 180° erzielen. *Pilocarpinum hydrochloricum*. Verlangt 193 bis 195°, gefunden 196,5°, im Luftbade 199°. *Scopolaminum hydrobromicum*. Verlangt 180°. Das zuerst über Schwefelsäure und dann zwei Stunden bei 100° getrocknete Präparat sintert bei 187° und schmilzt bei 191 bis 192°. Das Nachtrocknen bei 100° ist zur Entfernung des etwa noch rückständigen Kristallwassers notwendig, da es im anderen Falle vorkommt, daß das Präparat gegen 100° schmilzt. Wird in einem solchen Falle weiter erhitzt, so wird das Salz wieder fest und schmilzt dann bei 191 bis 192°. *Jodoformium*. Verlangt annähernd 120°, gefunden bei normalem Erhitzen stets 115 bis 116°, bei rascherem Erhitzen wurde auch 120° als Schmelzpunkt erhalten. *Cocainum hydrochloricum*. Ver-

1. J. D. Riedels Berichte 1905; Pharm. Ztg. 1905, 167.  
Ztg. 1905, 795.

2. Apoth.-

langt gegen  $183^{\circ}$ , gefunden bei vorsichtigem Erhitzen  $182^{\circ}$ , bei rascherem Erhitzen  $190^{\circ}$  und mehr. *Terpinum hydratum*. Nach Angabe des A.-B. getrocknet liegt der Schmelzpunkt nicht bei  $116^{\circ}$ , sondern bei  $102^{\circ}$ . Ersterer Schmelzpunkt bezieht sich auf das lufttrockene Präparat. *Agaricinum*. Verlangt gegen  $140^{\circ}$ , gefunden bei  $137^{\circ}$  beginnende Zersetzung, bei  $139^{\circ}$  Schmelzen. *Mentholum*. Verlangt  $43^{\circ}$ , gefunden  $44,5^{\circ}$ . *Chloralum hydratum*. Verlangt  $58^{\circ}$ , gefunden  $57^{\circ}$ . *Santonin*, *Sulfonal*, *Arecolinum hydrobromicum*, *Beta-Naphtholum*, *Methylsulfonalum*, *Acetanilidum*, *Phenacetinum*, *Resorcinum*, *Phenylum salicylicum*, *Pyrogallolum*, *Acidum salicylicum*, *Hydrastinum hydrochloricum*, *Acidum camphoricum*, *Camphora* und *Thymolum* sind richtig angegeben.

Die Bestimmung der Schmelzpunkte bei niederen Temperaturen hat Leo Frank Guttmann<sup>1</sup> mittels eines Konstantan-Kupferpaars, verbunden mit einem empfindlichen Galvanometer, ausgeführt. Das Kupferpaar war kalibriert durch Eintauchen in Substanzen von bekanntem Schmelzpunkt; Eis, Chloroform, Äther, flüssige Luft und eine Mischung von fester Kohlensäure und Alkohol wurden angewendet. Die so gefundenen Schmelzpunkte sind: Methylalkohol  $-98^{\circ}$ , Äthylalkohol  $-117,3^{\circ}$ , Methyljodid  $-64^{\circ}$ , Äthylchlorid  $-142^{\circ}$ , Äthylbromid  $-118^{\circ}$ , Äthyljodid  $-109^{\circ}$ , Toluol  $-92$ , m-Xylen  $-55^{\circ}$ , Äthylbenzol  $-93^{\circ}$ . Äthylalkohol besitzt in merkwürdigem Grade die Eigenschaft der Überkühlung. Er kann z. B. durch Eintauchen in flüssige Luft zu einem klaren, durchsichtigen Glas gefroren werden; erlaubt man dann langsame Erwärmung bis  $-135^{\circ}$ , so setzt Kristallisation explosionsartig ein, die Temperatur steigt etwa  $20^{\circ}$  in 10 Sekunden und es bildet sich eine weiße, opale Masse von kristallisiertem Alkohol.

Über die spezifischen Gewichte einiger Flüssigkeiten des D. A.-B. IV berichtete Wiebelitz<sup>2</sup>. Verf. empfiehlt für Äther das spez. Gewicht von 0,720—0,721 festzusetzen, für Acidum hydrochloricum 1,124—1,126, für Acidum sulfuricum purum 1,836—1,842, für Balsamum peruvianum bis zu 1,155, für Mel. depuratum 1,33—1,35 und für Oleum Jecoris aselli 0,924—0,932.

Zur Frage der chemischen Identität der Arzneistoffe; von C. Schaerges<sup>3</sup>. Verf. machte darauf aufmerksam, daß die Nachahmungen von neueren chemischen Arzneimitteln nicht immer die gleiche Zusammensetzung haben, wie die Originalpräparate, und daß deshalb eine Substitution eben solcher Originalpräparate durch Nachahmungen nicht angängig ist.

Zur Filtration fein verteilter Niederschläge empfiehlt S. Palmer<sup>4</sup> der Flüssigkeit 1—2 Tropfen Eiweiß zuzusetzen, umzurühren und schnell aufzukochen. Durch die Koagulation des Eiweißes wird

1. Chem. News 1905, 8; Proc. Chem. Soc., June 14, 1905, und Proc. Chem. Soc. Vol. 21, 1905, 206; d. Pharm. Ztg. 1905, 780. 2. Pharm. Ztg. 1905, 779. 3. Pharm. Centralh. 1905, 973. 4. Eng. and Min. Journ. 1905, 582.

der Niederschlag so verändert, daß er leicht filtriert, gewaschen und verascht werden kann.

*Wird ein bestimmtes Volumen Flüssigkeit durch einen entstehenden Niederschlag vermindert, ein Salzgehalt dadurch erhöht?*; von M. Gonnermann<sup>1</sup>.

*Konzentrieren von Lösungen durch Gefrierenlassen.* Bei diesem Verfahren wird derjenige Teil der konzentrierten Lösung, welcher an den Eiskristallen haftet und zwischen ihnen gelagert bleibt und deshalb nicht leicht abfließen kann, aus den Kristallen dadurch verdrängt, daß man langsam mehr und mehr verdünnte Lösungen derselben Art wie die behandelten durch die Eiskristallmasse filtrieren läßt, nachdem man diese Lösungen vorher auf eine möglichst dem Schmelzpunkt der Eiskristallmasse nahe Temperatur abgekühlt hat. Darauf werden die verdrängten abfließenden Lösungen fraktioniert gesammelt, um sie systematisch nach entsprechender Abkühlung zu den nachfolgenden Operationen wieder verwenden zu können. D. R.-P. No. 163 101 von E. Monti in Turin<sup>2</sup>.

*Über Reaktionen von Salzen in nichtwässrigen Lösungen* berichtet A. Naumann<sup>3</sup> und zwar über die Reaktionen von Kupferchlorid, Kupferjodid, Kupferbromid, Quecksilberchlorid, Kupferchlorür, Quecksilberchlorür, Wismutchlorid, Antimontrichlorid, Ferri-chlorid, Zinkchlorid und Silbernitrat in Aceton, sowie von Quecksilberchlorid, Kupferchlorid, Silbernitrat und Silbersulfat in Pyridin.

*Eine leichte Methode, um festzustellen, ob Flaschenglas neutral ist*; von E. Baroni<sup>4</sup>. Man stellt sich eine 1—2 %ige neutrale Lösung von Morphinhydrochlorat, eine 0,5 %ige Strychninnitratlösung und eine 1 %ige Sublimatlösung her, gibt sie in die zu prüfenden Gläser und setzt sie  $\frac{1}{2}$  Stunde lang der Wirkung des gespannten Dampfes im Autoklaven bei 112° ca. aus. Ist das Glas neutral, so bleiben die Lösungen unverändert; ist das Glas alkalisch, wenn auch nur ganz minimal, so bräunt sich die Morphinlösung und setzt an den Wänden der Flasche Kristalle von freiem Alkaloid ab; die Strychninnitratlösung zersetzt sich unter Abspaltung von freiem kristallinen Strychnin; die Sublimatlösung scheidet gelbes oder rotes Quecksilberoxyd ab. Nach dieser Methode kann man sich von der Neutralität des Glases überzeugen, was für die sorgfältige Herstellung und Aufbewahrung von sterilisierten, hypodermatischen Injektionen von großer Wichtigkeit ist.

*Über die Anwendung von Natriumkarbonat und Natriumoxalat als Urtitersubstanzen in der Acidimetrie*; von S. P. L. Sørensen und A. C. Andersen<sup>5</sup>. Auf Grund ihrer Untersuchungen kamen Verff. zu folgenden Ergebnissen: Eine Säureeinstellung mit Natriumoxalat bietet keine Schwierigkeit dar; die Zersetzung des Oxalates kann auf verschiedene Weise vorgenommen werden, das Resultat

1. Pharm. Ztg. 1905, 451 u. 461. 2. Ebenda 1905, 881. 3. Ber. d. D. chem. Ges. 1904, 4828 u. 4809. 4. Bollet. Chimic. Farmaceut. Fasc. 24, 857. 5. Ztschr. f. angew. Chem. 1905, No. 3 u. 4.

wird immer dasselbe sein; nur muß man darauf achten, ausschließlich eine Weingeistflamme als Wärmequelle zu benutzen, da durch den Schwefel des Leuchtgases ein erheblicher Fehler eingeführt werden kann. Natriumkarbonat, nach Lunge getrocknet, gibt ungefähr dasselbe Resultat, wie das mit Natriumoxalat erhaltene, die Abweichungen rühren hauptsächlich davon her, daß Natriumkarbonat, nach Lunge getrocknet, etwas Kohlensäure abgegeben hat. Vollständig reines Natriumkarbonat, welches kein Wasser, kein Natriumhydroxyd (resp. Natriumoxyd) und kein Natriumbikarbonat enthält, kann wahrscheinlich nicht dargestellt werden. Als Indikator benutzten Verff. Phenolphthalein, während Lunge Methylorange den Vorzug gibt. Durch eingehende Versuche wiesen Verff. nach, daß beim Titrieren mit Methylorange in kohlensäurefreier Flüssigkeit zu viel, in kohlensäurereicher Flüssigkeit zu wenig Säure verwandt wird, während beim Phenolphthalein unter Beobachtung aller Kautelen der wahre Neutralisationspunkt mit dem gefundenen fast absolut zusammenfällt. Einzelheiten der Versuchsanordnung müssen in der Originalarbeit nachgelesen werden. Den Schluß der Arbeit bilden Versuchsreihen über die Einstellung einer Normalsalzsäure durch Wägen der Chlorwasserstoffmenge oder durch gewichtsanalytische Bestimmung des Chlorgehalts. Der Säurekoeffizient durch Natriumoxalat bestimmt, war 1,0159 — durch Wägen des Chlorwasserstoffs 1,0154 — durch den Chlorgehalt bestimmt 1,0153.

*Darstellung von reinem Natriumbikarbonat und Normalschwefelsäure.* Ein vollkommen reines und trocknes Natriumbikarbonat stellten sich B. North und W. Blakey<sup>1</sup> in folgender Weise dar: Etwa 400 g gewöhnliches Bikarbonat wurden auf einem großen Trichter mit destilliertem Wasser an der Saugpumpe so lange gewaschen, bis das Waschwasser frei von Chlor war und das Bikarbonat, qualitativ geprüft, außer Karbonat keine anderen Beimengungen enthielt. Auf porösen Platten an der Luft getrocknet und gepulvert, wurde es dann in dünner Lage mehrere Stunden oder so lange in eine feuchte Kohlensäureatmosphäre gestellt, bis mit Phenolphthalein keine Rötung mehr auftrat. Am besten stellt man Bikarbonat in einer Schale über eine zweite mit etwas Wasser in einen Hempelschen Exsikkator, verbindet mit dem Kippschen Apparat und saugt mit der Pumpe langsam gewaschene Kohlensäure durch. Sodann wird über Schwefelsäure oder bei größeren Mengen im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Derartig mit feuchter Kohlensäure gesättigtes und sofort getrocknetes Natriumbikarbonat gab selbst nach 6 Monaten im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid keine Reaktion auf gebildetes Karbonat. Dieses reine Bikarbonat dient zur raschen Herstellung einer genauen Normalsäure. Eine abgewogene Menge (oder eine Lösung von bekanntem Gehalt für mehrere Bestimmungen) wird mit der Säure (Methylorange 1 : 1000 als Indikator) titriert. Die Disso-

1. Journ. Soc. of Chem. Ind. 1905, 395/7; d. Pharm. Ztg. 1905, 411.



ziation während der Lösung unter Bildung des normalen Karbonats ist hier belanglos. Verff. stellten sodann fest, daß beim Erhitzen des reinen Natriumbikarbonats bis zum konstanten Gewicht und Einstellung der Normalsäure auf das erhaltene Natriumkarbonat Fehler von etwa 1% sich ergeben. Die Verwendung des trockenen, wie oben angegeben gereinigten Bikarbonats bietet viele Vorteile vor anderen Substanzen bei der Darstellung äußerst genauer Normalsäuren. Es ist leicht rein zu erhalten, in trockener Luft oder gut schließender Flasche vollkommen beständig und nicht hygroskopisch. Für technische Zwecke ist es ebenso genau, mit käuflichem als geglühtem Bikarbonat zu arbeiten. Der zeitraubende Prozeß des Erhitzens läßt sich dann vermeiden, wenn eine Korrektur von + 0,01 in dem mit käuflichem Bikarbonat erhaltenen Faktor beim Einstellen einer Normalsäure gemacht wird. Man erhält dann einen Wert, welcher für Handelszwecke genügend genau ist. Es würde sich aber empfehlen, eine gewogene Menge Natriumbikarbonat über Nacht in einem Schwefelsäure-Exsikkator zu lassen, um sicher zu sein, daß die Probe trocken ist.

*Zur Frage der Titerstellung von Normalsäuren;* von John Sebelien<sup>1</sup>. Aus den Versuchen des Verf. geht hervor, daß überall beim Titrieren mit Methylorange ein etwas kleinerer Titer gefunden wurde, als mit Phenolphthalein. Bei stärkerer Konzentration der Säure ist der Unterschied jedoch nur unbedeutend, mehr tritt er bei der verdünnten Säure hervor. Auch ist die mittlere Abweichung der Einzelversuche mit Methylorange nicht größer als mit Phenolphthalein, so lange man mit der konzentrierten Säure arbeitet, bei der verdünnten Säure wird aber bei Verwendung von Methylorange auch die Unsicherheit des Einzelversuches größer. Von der konzentrierten Säure gab die Einstellung mittels Natriumoxalates einen größeren Titer als die mit Soda, bei der verdünnten Säure gab dagegen die Soda den höchsten Titer der Säure. Sämtliche Differenzen sind nur klein und haben für die gewöhnliche Praxis kaum größere Bedeutung, so daß man beide Ursubstanzen und beide Titrierungsweisen ziemlich gleichwertig betrachten kann. Sobald es sich aber um höchstmögliche Exaktheit handelt, ist der Wert und die Natur dieser kleinen Differenzen näher zu diskutieren.

*Die Vorteile des Kaliumjodates als Titersubstanz* für maßanalytische Zwecke hat Caspari<sup>2</sup> aufs neue nachgewiesen. Zur Selbstanfertigung des Präparates, falls das im Handel befindliche nicht genügend rein sein sollte, gab Verf. folgendes Verfahren an: Kaliumbikarbonat wird mit der berechneten äquimolekularen Menge Jodsäure versetzt und die neutrale Mischung wird nochmals mit der gleichen Menge Jodsäure gemischt, die Lösung zur Kristallisation eingedampft. Die zuerst oberhalb 50° ausgeschiedenen Kristalle werden verworfen und die zweite Kristallisation wird noch einmal aus Wasser umkristallisiert und ist bei reinen Aus-

1. Chem.-Ztg. 1905, 638.  
Centralh. 1905, 360.

2. Pharm. Review 1904, 371; d. Pharm.

gangsmaterialien völlig rein. Bei der Einstellung von Thiosulfatlösung mit Kaliumbijdodät wird dieses nach der Gleichung:  $\text{KH}(\text{JO}_3)_2 + 10\text{KJ} + 11\text{HCl} = 11\text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O} + 12\text{J}$  umgesetzt. Es sind also 388,85 Teile Bijdodät äquivalent 2971,68 Teilen kristallisiertem Natriumthiosulfat. Verf. rät an, nach obiger Gleichung in saurer Lösung zu titrieren, da eine völlig neutrale Lösung schwer herstellbar ist. In neutraler Lösung verläuft die Umsetzung nach Angabe von Meinecke nach folgender Gleichung:  $6\text{KH}(\text{JO}_3)_2 + 5\text{KJ} = 11\text{KJO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{J}$ . Auf die Thiosulfatlösung wird alsdann die Jodlösung und die Permanganatlösung eingestellt. Silbernitratlösung wird in der Weise eingestellt, daß man Kaliumbijdodät mit schwefeliger Säure oder einem Sulfid reduziert, den geringen Überschuß des Reduktionsmittels mit Salpetersäure oxydiert und dann das gebildete Jodid zum Titrieren von Silbernitrat benutzt nach der Methode von Volhard mit Rhodanammonium. Zur Einstellung der Kalilauge kann das Kaliumbijdodät benutzt werden unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator. Kaliumbijdodät ist also eine sehr brauchbare Titersubstanz für alle in der Maßanalyse für gewöhnlich vorkommenden Maßflüssigkeiten als Thiosulfat-, Jod-, Permanganat- und Silbernitratlösungen, wie auch für die Laugen und Säuren. Die vom Verf. angegebenen Beleganalysen sind sehr befriedigend. Da eine 2 Jahre lang aufbewahrte Lösung ihren Titer nur um 0,04% verändert hatte, dürfte es sich für allgemeine Anwendung empfehlen, umso mehr, da das Salz leicht völlig chemisch rein zu erhalten ist, kein Kristallwasser enthält, nicht hygroskopisch ist und ohne irgend welche Zersetzung bei 110° C. getrocknet werden kann.

K. Hopfgärtner<sup>1</sup> berichtete über die *Urprüfung der maßanalytischen Chamäleonlösung mittels Silber*, wozu reines Silber und von Chlor und Ferrosalz freier Eisenalaun  $\text{Fe}_2(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_4 + 24\text{H}_2\text{O}$  vorhanden sein müssen. Die Auflösung von Silber in Ferrisulfatlösung geht in der Weise von statten, daß für jedes Atomgewicht Silber ein Atomgewicht Eisen aus der Ferristufe in die Ferrostufe übergeht:  $2\text{Ag} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = \text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2\text{FeSO}_4$ . Die so gebildete Menge Ferrosalz wird dann in schwefelsaurer Lösung durch Kaliumpermanganat wieder oxydiert. Die Urprüfung wird in der Weise ausgeführt, daß eine gewogene Menge von reinem Silber in mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung von Eisenalaun gelöst und die entstandene Menge Ferrosalz mit Permanganat titriert wird.

*Über die Brauchbarkeit einiger Indikatoren*; von F. Hildebrandt<sup>2</sup>. Zwölf der gebräuchlichsten Indikatoren prüfte Verf. durch vergleichende Versuche auf ihre Brauchbarkeit unter verschiedenen Bedingungen. Diese Bedingungen sind: Titration in der Hitze und Kälte, auf sauer, auf alkalisch, bei Anwesenheit von Ammoniumchlorid oder Natriumacetat. Es zeigen sich eine Reihe von

1. Monatsh. f. Chem. 1905, 469.

2. Wochenschr. f. Brauerei 22, No. 5; d. Biochem. Centralbl. 1905, 599.

Unterschieden, die mit Hilfe der Ostwaldschen Indikatorentheorie leicht erklärbar sind. Als praktisches Ergebnis wurde das Phenolphthalein als der geeignetste Indikator hingestellt, wenngleich der Übelstand in Erwägung gezogen werden muß, daß Titrationen kohlenensäurehaltiger Lösungen in der Hitze ausgeführt werden müssen und Ammonsalze auszuschließen sind. Eine tabellarische Übersicht über die Verwendbarkeit der verschiedenen Indikatoren beschließt die Arbeit.

*Benzol als Indikator für die Jodometrie* anzuwenden, empfiehlt Schwechow<sup>1</sup>. Nach Verf. Ansicht ist die Anwendung von Benzol bei der Titration von freies Jod enthaltender Flüssigkeit der Anwendung von Stärkelösung überlegen.

*Über Kolloide, Sole und sogenannte Metallfermente*; von Robin<sup>2</sup>.

*Darstellung beständiger Metallkolloide.* Die bisher meist mit Hilfe von Hydrazinhydrat dargestellten Lösungen kolloidaler Metalle, die flüssigen Hydrosole derselben, zeigen nach längerem Stehen fast immer Neigung zur Bildung von Niederschlägen. Das läßt sich, wie Gutbier und Hofmeier<sup>3</sup> mitteilen, vermeiden, wenn man als suspendierendes Medium eine Flüssigkeit von höherer Viskosität verwendet. Als solche eignet sich eine sehr verdünnte (sterilisierte) Lösung von Gummi arabicum sehr gut.

*Darstellung kolloidaler Schwermetallsalze.* Kolloidale, wasserlösliche Salze von Schwermetallen, wie Quecksilber, Silber, Eisen, Kupfer und Zink, werden durch ein gewöhnliches Verfahren auf nassem Wege, wie es zur Darstellung unlöslicher Salze üblich ist, erhalten, wenn man in Gegenwart von kolloidalen organischen Substanzen, z. B. eiweißartigen Körpern, Gummiarten oder deren Abkömmlingen arbeitet. So wird beispielsweise eine Lösung von wasserlöslichem kolloidalem Quecksilberchlorür durch Mischung von Merkuronitrat- und Natriumchloridlösung in Gegenwart von eiweißartigen Körpern erhalten. Die Lösung des kolloidalen Salzes kann durch Dialyse isoliert und das Salz durch nachfolgendes Eindampfen zur Trockne oder Fällen mit Alkohol u. s. w. gewonnen werden. Oder es können die Salze aus der ursprünglichen Lösung durch eine Säure gefällt, filtriert, mit Wasser ausgewaschen, durch Neutralisation wieder gelöst und endlich mit Alkohol u. s. w. ausgefällt oder durch Eindampfen der Lösung gewonnen werden. Es wird auch Anleitung gegeben zur Bereitung von kolloidalem Silberchromat aus Silbernitrat und Kaliumbichromat, von kolloidalem Merkurjodid aus Merkuronitrat und Kaliumjodid, von kolloidalem Merkurobromid aus Merkuronitrat und Natriumbromid und von Merkuri- oder anderem Salicylat aus dem entsprechenden Chlorat und Natriumsalicylat. Salze anderer Alkali- oder Erdalkalimetalle können anstatt der erwähnten Natrium- oder Kaliumsalze benutzt werden, und außer den Salicylsäuresalzen sind auch Salze anderer organischer

1. Zeitschr. f. analytische Chem. 1905, 85.

Wochenschr. 1905, No. 8; Pharm. Ztg. 1905, 143.

Chem. 1905, No. 7 und 8.

2. Münch. med.

3. Journ. f. prakt.

4. Chem.-Ztg. 1905, 10.

Säuren, besonders der Benzoëssäure verwendbar. Engl. Pat. 19168. Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul.

*Kolloidales Wismut, Kupfer und Quecksilber* wurden von A. Gutbier und G. Hofmeier<sup>1</sup> dargestellt. Mit Hilfe einer verdünnten Gummilösung und einiger Tropfen unterphosphoriger Säure wurde beim Erwärmen von Wismutchloridlösung eine tief braun gefärbte kolloidale Wismutlösung erhalten. Durch Eindampfen ließ sich die kolloidale Lösung unzersetzt stark konzentrieren. Beim Erkalten wurde jedoch die Flüssigkeit wasserklar, aber beim Erwärmen entstand wiederum das dunkelbraun gefärbte Wismutol. Die Gründe für diese Erscheinung konnten mit Sicherheit noch nicht angegeben werden. Beim Kupfer haben Verf. mit Hydrazinhydrat und ammoniakalischer Kupfersulfatlösung ein Hydrosol erhalten, das bei anhaltendem Erhitzen metallisches Kupfer abscheidet. Bei Gegenwart von Gummi arabicum erhielten Verf. dieses Sol in noch besserem Zustande. Unter Luftabschluß hält sich das kolloidale Kupfer eine zeitlang, jedoch verliert die Flüssigkeit bei Lufteinwirkung infolge leichter Oxydierbarkeit ihren charakteristischen rotbraunen Schimmer und erscheint endlich als eine klare grüne bis grüngelbe Flüssigkeit. Das flüssige Hydrosol des Quecksilbers haben Verf. bei Verwendung von Quecksilberoxydulnitrat und Quecksilberchloridlösungen bei Gegenwart von Gummi arabicum vorübergehend in Gestalt einer braunen Flüssigkeit erhalten. Wegen der recht geringen Beständigkeit der letzteren verliefen aber diese Versuche, wie auch alle ähnlichen ganz ergebnislos.

N. Castoro<sup>2</sup> brachte neue Methoden zur *Darstellung kolloidaler Metalle*. Das Sol des Goldes wird durch Zusatz von ganz wenig Akrolein zu einer heißen und ganz schwach alkalisch gemachten Goldchloridlösung gewonnen. Am besten wird  $\frac{1}{2}$  Liter einer wässrigen Goldchloridlösung, die im Liter 1 g Goldchloridchlorwasserstoffsäure enthält, zum Sieden gebracht, mit einigen Tropfen Kaliumkarbonatlösung ganz schwach alkalisch gemacht, nach dem Aufkochen von der Flamme entfernt und mit 2 ccm Akrolein (33%) unter Umrühren versetzt. Die Reaktion wird von einem Farbenumschlag bis zum tiefen Purpur begleitet. In dünnen Schichten bei durchfallendem Lichte ist die Lösung klar und durchsichtig, bei auffallendem Lichte undurchsichtig und fluoreszierend. Die kolloidale Natur dieser Lösungen wurde durch Dialyse im Pergamentschlauch und durch Elektrolyse erwiesen. Eine konzentrierte dialysierte Lösung trennt sich nach 3—4 Wochen in zwei verschieden tief gefärbte Schichten und allmählich setzt sich festes Hydrosol ab. Die Herstellung des Platinsols wurde in derselben Weise ausgeführt. Ebenso konnte Verf. mit Hilfe von Akrolein die bisher noch unbekannten Hydrosole des Osmiums und Rutheniums darstellen, worüber er später berichten wird.

*Darstellung von Platin, Osmium oder Palladium in kolloidaler*

1. Zeitschr. anorg. Chem. 1905, 225.

2. Ebenda 1904, 126.

*Form enthaltenden Präparaten.* D. R. P. 157172 von Kalle & Co.<sup>1</sup> Biebrich a. Rh. Die Darstellung der kolloidalen Metalle gelingt in glatter Weise durch Einwirkung von überschüssigem Hydrazinhydrat auf die Metallsalze bei Gegenwart von protalbin- und lysalbinsaurem Natrium in alkalischer Lösung.

## B. Spezieller Teil.

### a. Metalloide und deren anorganische Verbindungen.

#### Wasserstoff und Sauerstoff.

*Verfahren zur Darstellung von Sauerstoff aus Chlorkalk unter Verwendung von Kontaksubstanzen;* D. R. P. 157171, von Dr. Jaubert<sup>2</sup>, Paris. Um völlige Zersetzung des Chlorkalkes in der Kälte zu erzielen, läßt man gleichzeitig ein Eisenoxydul- oder Manganoxysulfat und ein Kupfer-, Kobalt- oder Nickelsalz auf Chlorkalklösungen oder Chlorkalkbrei einwirken. Hierbei wird eine lebhafte Entwicklung von Sauerstoff erst durch die vereinigte Einwirkung zweier Kontaksubstanzen erzielt. Die Anwendung der verschiedenen Materialien geschieht in dem Verhältnis, das man auf einen Brei von 60 Teilen Chlorkalk und 350 Teilen Wasser eine Lösung von 12 Teilen Eisenoxysulfat und 3 Teilen Kupfersulfat in 50 Teilen Wasser einwirken läßt.

*Verfahren zur Behandlung von Flüssigkeiten mit Ozon.* D. R. P. 158603, von E. Fischer<sup>3</sup>, Schöneberg. Die Flüssigkeiten werden mit Ozon, das von dem Ozonapparat in den Sterilisationsturm eingeführt wird, in der Weise behandelt, daß nach dem ersten Durchgang durch die Flüssigkeit das Ozongasgemisch vor seinem Entweichen ins Freie zum größten Teile über eine Verbindungsleitung zwischen dem oberen und unteren Raum des Sterilisationsturmes geleitet wird, zu dem Zweck, das Ozon wiederholt in demselben Turm mit derselben Flüssigkeit in Berührung zu bringen.

*Quantitative Fällungen mit Ozon* beobachteten Jannasch und Gottschalk<sup>4</sup>, indem sie aus einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung von Ammonium-Mangansulfat durch Einleiten von Ozon das Mangan vollständig quantitativ als Manganhyperoxydhydrat ausfällen konnten. Sie wollen das Verhalten des Ozons weiter prüfen.

*Die physiologische Wirkung des Ozons auf Enzyme, Gärungsprozesse, Bakterien u. s. w.* läßt sich nach Untersuchungen von W. Sigmund<sup>5</sup> dahin erklären, daß die bekannteren Enzyme durch Ozon in ihrer Wirksamkeit geschädigt werden, doch ist der Grad dieser Schädigung je nach der Menge des zur Wirkung gelangenden

1. Apoth.-Ztg. 1905, 278. 2. Pharm. Centralh. 1905, 848. 3. Ebenda 1905, 905. 4. Ber. d. D. chem. Ges. 1904, 8111. 5. Centralbl. f. Bakt. 1905, Abt. 2, 14; d. Pharm. Ztg. 1905, 844.

Osons, nach der Einwirkungsdauer und der Geschwindigkeit des ozonisierten Luftstroms verschieden. Jedenfalls aber konnte festgestellt werden, daß z. B. bei Anwendung einer größeren Ozonmenge eine Verminderung der Zahl der in der Milch vorhandenen Bakterien stattfindet. Ein Abtöten der Diastase durch Ozon gelang erst nach sechsständigem Durchleiten von ozonisierter Luft durch 50 ccm Malzauszug mit einer Geschwindigkeit von 1,5 l pro Stunde und 1 mg Ozon pro Liter, wobei insgesamt 9 mg Ozon zur Wirkung gelangten. Die Schädigung des Invertins war eine viel intensivere, wenn eine verdünnte Lösung zur Ozonisation verwendet wurde. Das Gärvermögen der Hefe wird durch Ozon entschieden geschwächt. Ob die Schädigung des Gärvermögens durch die Schwächung des rohrzuckerspaltenden oder alkoholbildenden Enzyms der Hefe verursacht wurde, bleibt unentschieden.

*Über kupferhaltiges destilliertes Wasser* berichtete Karl Ebert<sup>1</sup>. Verf. fand, daß beim Filtrieren von destilliertem Wasser, welches aus einer Mineralwasserfabrik bezogen war, durch Watte, daß diese sich blaßgrün färbte. Diese Färbung war auf einen minimalen Kupfergehalt des destillierten Wassers zurückzuführen. Verf. stellte noch fest, daß die Baumwolle nur dann Kupfer aufnimmt, wenn sich dasselbe in ammoniakalischer Lösung befindet, saure und neutrale Lösungen färbten die Watte nicht. Es gelang auf diese Weise 0,0005 Kupfersulfat in 100 ccm Wasser nachzuweisen. Später<sup>2</sup> bemerkte Verf. noch, daß ein geringer Kupfergehalt des Wassers Schimmel- und Algenbildung verhindere, bei destilliertem Wasser für den Apothekenbetrieb wäre jedoch ein Kupfergehalt gänzlich unangebracht.

*Das Kupfer und die Giftwirkung des destillierten Wassers;* von Th. Bokorny<sup>3</sup>. Die öfters beobachtete Giftwirkung des destillierten Wassers glaubt Verf. nur auf das Vorhandensein von Spuren von Kupfer zurückführen zu können, da Versuche ergaben, daß äußerst verdünnte Kupfervitriollösungen z. B. 1 : 1000000 schon stark giftig auf Pflanzenzellen einwirken.

*Über Wasserstoffsuperoxyd;* von Otto Schmatolla<sup>4</sup>.

*Chlorhaltiges Wasserstoffsuperoxyd.* G. Renner<sup>5</sup> machte darauf aufmerksam, daß er ein stark chlorhaltiges Hydrogenium peroxydatum medicinale im Handel angetroffen habe.

*Über die Prüfung des Hydrogenium peroxydatum medicinale;* von H. Rumpel<sup>6</sup>. Verf. bestimmte in verschiedenen Proben Hydrogenium peroxydatum medicinale des Handels den Gehalt an freier Säure und fand, daß 100 ccm desselben 0,2 bis über 2 ccm N-Lauge verbrauchten. Da nun ein zu hoher Säuregehalt schädliche Wirkungen hervorrufen kann, so hält Verf. es für angebracht, daß eine Prüfung auf freie Säure vorgeschrieben wird, eventuell

1. Zentralbl. für Pharmazie und Chemie 1905. 2. Apoth.-Ztg. 1905, 925. 3. Chem.-Ztg. 1905, 687. 4. Pharm. Ztg. 1905, 641.  
5. Ebenda, 167. 6. Apoth.-Ztg. 1905, 984.

ist die freie Mineralsäure zweckmäßig durch Borsäure oder eine ungiftige Säure zu ersetzen.

*Über Wasserstoffsuperoxyd.* Djavad Mashar<sup>1</sup> berichtete über einen Unfall, der bei einer Harnblasausspülung vorgekommen ist. Das dazu benutzte Hydrogenium peroxydatum medicinale enthielt freie Salzsäure, die auf die eiterige Schleimhaut sehr irritierend wirkte. Hierzu bemerkte E. Merck<sup>2</sup>, daß jeder Chemiker u. s. w. wissen muß, daß Wasserstoffsuperoxyd freie Säure enthält und enthalten muß, auch das medicinale. Die durch den Säuregehalt verursachten Unannehmlichkeiten bei der Anwendung des Wasserstoffsuperoxyds in der Medizin waren die Veranlassung zur Herstellung des absolut reinen und säurefreien Perhydrols. Die Bezeichnung des säurehaltigen Wasserstoffsuperoxydes als »medicinale« könnte eventl. durch »purum« ersetzt werden. Gelegentlich des nächsten Jahresberichtes will Merck auch auf einen Unfall zurückkommen, der lediglich der Unerfahrenheit eines Konsumenten zuzuschreiben ist, der immer noch nicht wußte, daß säurefreies Wasserstoffsuperoxyd, sobald es Spuren von Alkali aus dem Glasgefäße, in dem es sich befindet, aufgenommen hat, sich spontan zersetzen und bei fest verschlossenem Gefäß eine explosionsartige Erscheinung zur Folge haben kann.

*Arsen im Wasserstoffperoxyd;* von L. Grimbert<sup>3</sup>. Beim Versetzen einer nicht vorher mit Salpetersäure angesäuerten Wasserstoffperoxydlösung mit Silbernitrat zum Zwecke ihrer Prüfung auf Chloride erhielt Verf. einen Niederschlag, der, wie sich durch weitere Feststellungen ergab, aus Silberarsenat bestand. Der Gehalt an Arsen entsprach 0,202 g in 1 l. Es erscheint hiernach dringend geboten, bei der Prüfung von Wasserstoffsuperoxyd diejenige auf Arsen nicht zu unterlassen.

*Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Kaliumpersulfat;* von N. Friend<sup>4</sup>. Wasserstoffsuperoxyd kann bei Gegenwart von Kaliumpersulfat unter gewöhnlichen Umständen nicht mit Kaliumpermanganat titriert werden. Es tritt hierbei wahrscheinlich die Reaktion:  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2$  ein, welche durch die Gegenwart irgend welchen Manganooxydes noch beschleunigt wird. Um die so hervorgerufene Ungenauigkeit zu beseitigen, sind folgende drei Punkte zu beachten: 1. Die Titrationen müssen möglichst schnell ausgeführt werden; 2. die zu titrierenden Flüssigkeitsvolumina müssen möglichst klein sein; 3. die Konzentration der Schwefelsäure muß eine möglichst große sein. Verf. verfährt so, daß er zunächst mit Permanganat etwas über-titriert, dann die Lösung mit destilliertem Wasser auf etwa 160 ccm verdünnt und einige Tropfen Jodkaliumlösung hinzufügt. Nachdem man eine Minute gewartet hat, wird das ausgeschiedene Jod mit eingestellter Natriumthiosulfatlösung unter Anwendung von frischer Stärkelösung als Indikator titriert.

1. Chem.-Ztg. 1905, 1163. 2. Apoth.-Ztg. 1905, 906. 3. Journ. de Pharm. et Chim. 1905, 886. 4. Journ. Chem. Soc. 1905, 87, 1867; d. Pharm. Ztg. 1905, 920.

## Chlor, Brom, Jod.

*Die fermentartige Wirkung unendlich kleiner Mengen chemischer Stoffe, welche Ostwald am Borax und nach ihm Robin an kolloidalen Metallösungen nachwies, ist von G. Baudran<sup>1</sup> auch am Chlor beobachtet worden. Verf. verdünnte eine wässrige Chlorklösung, welche 6,85 g Cl im Liter enthielt, so, daß 1 g der Lösung auf 100 000 g Wasser kam, und erhielt mit Guajakolwasser sofort eine weinrote, mit Pyramidon eine rosa, mit Guajakharztinktur eine blaue Färbung. Brom reagierte in ähnlicher Weise noch bei einer Verdünnung 1 : 300 000, und bei Jod liegt die Grenze bei 1 : 700 000. Auch Toxine und Alkaloide sollen durch diese kleinen Dosen umgewandelt werden.*

*Reinigung von arsenhaltiger Salzsäure.* Das Verfahren kennzeichnet sich dadurch, daß man Vanadinoxydverbindungen auf die unreine Salzsäure einwirken läßt, worauf die niederen Oxydationsstufen des Vanadins das Arsenchlorür mit großer Geschwindigkeit zu Metall reduzieren. Setzt man nämlich zu einer arsenhaltigen Salzsäure eine indingoblaue schwefel- oder salzsaure Lösung des Vanadinoxyduls (Vanadindioxyd  $V_2O_3$ ), so tritt in der Wärme augenblicklich eine Fällung von metallischem Arsen ein. Dieses setzt sich je nach der Konzentration des Arsens als feine Suspension allmählich oder in größeren Flocken schnell zu Boden und ist gut filtrierbar. Die blaue Farbe des  $V_2O_3$  ist dabei in die grüne Farbe des  $V_2O_5$  übergegangen. Im Großbetriebe leitet man die von den Pfannen oder Öfen kommenden Salzsäuregase durch eine in einem Tongefäße befindliche konzentrierte salzsaure Vanadinoxydullösung und sorgt durch Siebböden für möglichst innige Berührung der Gase mit der Flüssigkeit. Die Gase werden auf dem Wege durch die Lösung von ihrem Arsengehalt befreit und gleichzeitig werden die übrigen Verunreinigungen, wie Chlor und Eisenchlorid, unschädlich gemacht. Ist die Reduktionsfähigkeit der Vanadinlösung erschöpft, so filtriert man die Lösung vom ausgefällten Arsen ab und regeneriert das Vanadinoxydul. Man kann diese Reduktion elektrochemisch bewirken, da man Vanadintrioxyd ( $V_2O_5$ ) kathodisch selbst mit hohen Stromdichten schnell und billig in die wirksame Form des Vanadinoxyduls ( $V_2O_3$ ) überführen kann. D. R.-P. 164 355. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M.<sup>2</sup>

*Die titrimetrische Bestimmung der Chlorate und Bromate* führte M. Scholtz<sup>3</sup> in der Weise aus, daß er durch Zusatz von Natriumnitrit und Salpetersäure die Chlorsäure und Bromsäure reduzierte und den gebildeten Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff nach Volhard mittels Silbernitrat titrierte. Eine Reihe von Versuchen ergab, daß die Reduktion bei Zimmertemperatur beim Bromat in 5 Minuten vollständig beendet ist, beim Chlorat aber erst in 10 Minuten. 1 g Natriumnitrit reduziert etwa

1. Compt. rend. 141, 380.  
d. Pharmaz. 1906, 353.

2. Apoth.-Ztg. 1905, 933.

3. Arch.



0,6 g Kaliumchlorat. Jodsäure wird durch salpetrige Säure nicht reduziert,

B. Sjollemat<sup>1</sup> hat bezüglich der *Reduktion von Perchlorat auf nassem Wege* gefunden, daß das Perchlorat im Chilisalpeter quantitativ zu Chlorid reduziert wird durch Kochen mit Ferrohhydrid, welches durch Zusammengießen einer Ferrosulfatlösung mit Natronlauge erhalten wird. Das Verhältnis von Sulfat zu NaOH muß dabei so gewählt werden, daß letzteres nicht vollständig genügt, um alles Ferrosulfat zu zersetzen. Freies Alkali darf sich in der Flüssigkeit nicht befinden. Verf. verfuhr folgendermaßen: 0,4 g Kaliumperchlorat wurden in einem Glaskolben 3 Stunden im Paraffinbade mit einer Lösung von 40 g  $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  in ungefähr 100 ccm Wasser und 25 ccm Natronlauge von 1,33 spez. Gewicht gekocht. Alsdann wurde mit 25 ccm Salpetersäure von 1,33 spez. Gewicht erhitzt und nach einiger Zeit nochmals 25 ccm derselben Säure hinzugegeben und ungefähr  $\frac{1}{2}$  Std. gekocht. Hierbei wurde der Kolben mit einem Waschaufsatz versehen, das Waschwasser in den Kolben zurückgespült, dann auf 500 ccm aufgefüllt und in 250 ccm das Chlorid nach Volhard titriert.

*Zur Bestimmung von Perchloraten und Chloraten im Salpeter* hat Lemaître<sup>2</sup> folgende Methoden angegeben: 5 g des zu untersuchenden Salpeters werden in einem Platintiegel mit 3 g wasserfreiem Natriumsulfit über kleiner Flamme bis zum ruhigen Fließen geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst und kochend mit 200 ccm einer 4%ig. Baryumnitratlösung gefällt, die Flüssigkeit filtriert und nachgewaschen. Das Filtrat wird mit 8,2 ccm N-Natronlauge und 1,2 g Natriumpersulfat versetzt, zum Sieden erhitzt, filtriert und nachgewaschen, das Filtrat mit Essigsäure neutralisiert und darin der Natriumchloridgehalt durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ -N-Silberlösung nach Mohr festgestellt. Nach D. Tschernobajeff<sup>3</sup> hat nun die Methode Lemaîtres noch einige Schwächen. Zunächst erfordert sie die Filtration und Auswaschung zweier beträchtlicher Niederschläge und dann wird durch die Behandlung mit Natriumsulfit ein Teil des Natriumnitrates in Nitrit umgewandelt, und die zugesetzte Menge von Persulfat genügt nicht, um das gesamte Nitrit zu oxydieren. Die Gegenwart von Natriumnitrit ist aber für die Titration nach Mohr eine Fehlerquelle. Verf. versuchte daher, die Behandlung der Schmelze mit Baryumnitrat und Persulfat wegzulassen und das Natriumchlorid nach Volhard zu bestimmen: 5 g Salpeter werden mit 3 g wasserfreiem Natriumsulfit in einem Platintiegel bis zum ruhigen Fließen geschmolzen, wozu 3–5 Minuten erforderlich sind. Die Schmelze wird in 100 ccm Wasser gelöst, mit einem Überschuß von  $\frac{1}{10}$ -N-Silberlösung und 6 ccm konzentrierter Salpetersäure versetzt, auf einem Sandbade fast zum Sieden erhitzt und eine halbe Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Erkalten wird der Chlorsilbernieder-

1) Ztschr. anorg. Chem. 1904, 127.  
1905, 26.

3. Chem.-Ztg. 1905, 442.

2. Ztschr. f. angew. Chem.

schlag abfiltriert und gewaschen, das Filtrat mit dem Waschwasser mit 2–3 ccm Eisenalaunlösung versetzt und mit  $\frac{1}{50}$ -N-Rhodanalkiumlösung zurücktitriert. Wegen Unreinheit des käuflichen wasserfreien Natriumbisulfits ist es besser, das kristallinische, durch Trocknen bei 60–80° C. entwässerte Salz anzuwenden. Spuren von Natriumchlorid, die im Natriumsulfit vorhanden sind, müssen getrennt vorher bestimmt werden. Da nun aber bei dem Schmelzen mit Natriumsulfit nicht nur das Perchlorat, sondern auch Chlorat und Jodat reduziert werden, so müssen diese nach der Methode von Hendrixson getrennt bestimmt werden. Die Chlorate und Jodate werden mit Eisen und verdünnter Schwefelsäure reduziert, wobei die Perchlorate unverändert bleiben. Das gebildete Natriumchlorid wird nach Volhard titriert.

*Zum Nachweis von Jod auf trockenem Wege* empfiehlt B. Merk<sup>1</sup> das zu untersuchende Gemenge mit 0,5–0,1 g Kaliumpersulfat und etwas löslicher Stärke zu verreiben, wobei es sich bei Anwesenheit sauerstofffreier Jodverbindungen mehr oder weniger durch Bildung von Jodstärke blau färbt.

*Bestimmung kleiner Mengen Brom und Chlor in Jod;* von R. R. Tatlock und R. T. Thomson<sup>2</sup>. 5,0 oder 10,0 g des zu prüfenden Jods übergießt man mit 50 bzw. 100 ccm Wasser und setzt allmählich soviel granuliertes Zink oder Zinkstaub hinzu, bis alles Jod in Zinkjodid verwandelt ist. Eine stärkere Erhitzung des Gemisches, welche eintritt beim zu raschen Zusatz des Zinks, muß sorgfältig vermieden werden. Die Lösung wird dann filtriert, der Rückstand zwei- bis dreimal mit Wasser nachgewaschen und die Lösung mit 3,5 bzw. 7,0 g (je nachdem man 5 oder 10 g Jod angewandt hat) reinen Natriumnitrits versetzt. Nun fügt man zu der Mischung verdünnte Schwefelsäure hinzu und scheidet so das Jod aus, Brom wird hierbei nicht frei gemacht, wenn das Gemisch nicht zu stark angesäuert wird, und keine starke Schwefelsäure zur Anwendung kommt. Das Jod wird durch Filtration von der Lösung getrennt, zwei- bis dreimal mit kaltem Wasser nachgewaschen und das Filtrat zur Entfernung etwa gelöster kleiner Mengen Jods mit Benzol ausgeschüttelt; erforderlichen Falles wird die wässrige Lösung noch mit etwas Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit Benzol, an dessen Stelle auch Schwefelkohlenstoff oder Chloroform treten kann, ausgeschüttelt. Aus der Lösung, aus welcher Spuren von Benzol oder der anderen Lösungsmittel durch Erwärmen leicht entfernt werden können, fällt man Brom und Chlor durch Zusatz von Silbernitrat im Überschuß aus, setzt Salpetersäure hinzu und erhitzt bis zum Sieden. Das ausgeschiedene Halogensilber sammelt man auf einem gewogenen Filter, und wäscht gut mit heißem Wasser aus. Zur Trennung des Chlorsilbers vom Bromsilber löst man das erstere auf dem Filter durch wiederholtes Aufgießen von 60 ccm einer Lösung von 2,0 g Silbernitrat in 90 ccm Wasser und 10 ccm Ammoniakflüssigkeit vom spez. Gew.

1. Pharm. Ztg. 1906, 1022.

2. Journ. of Soc. Chem. Industry 1905, 187.

0,880, wäscht das zurückbleibende Bromsilber mit den restierenden 40 ccm der ammoniakalischen Silberlösung, dann mit verdünnter Salpetersäure und weiter mit heißem Wasser aus, trocknet es und bringt es in üblicher Weise zur Wägung. Die das Chlor enthaltende Lösung wird mit Salpetersäure angesäuert und das ausgeschiedene Chlorsilber in bekannter Weise gewichtsanalytisch bestimmt. — Um sich zu überzeugen, daß sich in dem Bromsilber kein Jodsilber befindet, behandelt man dasselbe mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure, filtriert, setzt zu der Lösung etwas Chlorwasser hinzu und schüttelt mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff; ist Jod vorhanden, so werden sich diese Lösungsmittel rotviolett färben, während sie bei alleiniger Gegenwart von Brom direkt braun gefärbt werden.

*Zur Bestimmung von Jodcyan im Jod* empfehlen J. Milbaur und R. Hac<sup>1</sup> eine abgewogene Menge Jod mit konzentrierter Schwefelsäure gründlich zu verreiben, die Mischung in einen Kjeldahl-Kolben einzutragen, mit dem gleichen Volumen Wasser zu verdünnen und zuerst gelinde, nach einiger Zeit stark zu erhitzen. Das dabei entstehende Ammoniak wird dann bestimmt und auf Jodcyan umgerechnet. Die Verf. konnten jedoch, obwohl sie sehr verschiedene Sorten von Jod, auch unreines untersuchten, in keiner die Gegenwart von Jodcyan nachweisen.

*Zur maßanalytischen Bestimmung des Jods*; von H. Frerichs<sup>2</sup>. Verf. stellte fest, daß bei der Titration einer Lösung von Jod in Chloroform nicht nur das freie Jod zur Wirkung gelangt, wie solches von H. Hennecke<sup>3</sup> angenommen wurde, sondern das vorhandene Chlorjod quantitativ reagiert. Zweckmäßig titriert man ferner nach Verf. nicht, wie im Arzneibuch angegeben, 2 ccm Jodtinktur unter Zusatz von Jodkalium und Wasser unter Zusatz von etwas Stärkelösung mit  $\frac{1}{10}$ -N-Thiosulfatlösung, sondern man nimmt 5 ccm Jodtinktur und titriert direkt mit  $\frac{1}{10}$ -N.-Thiosulfatlösung bis zur Entfärbung, da man den Farbenumschlag sehr gut beobachten kann.

*Eine alkalimetrische Bestimmung des Jods*, die sich auf das Verhalten desselben gegen Alkalien und Wasserstoffsuperoxyd gründet, läßt G. Barbieri<sup>4</sup> in folgender Weise ausführen: Zu 30 ccm  $\frac{1}{10}$ -N.-Natronlauge fügt man in einem 200 ccm-Kolben 30–40 ccm einer ganz reinen neutralen, 1 %ig. Wasserstoffsuperoxydlösung und 25 ccm der zu prüfenden Jodlösung. Man erhitzt die völlig farblose Lösung einige Minuten bei 100° C. zur Vertreibung des überschüssigen Wasserstoffsuperoxyds und titriert dann mit  $\frac{1}{10}$ -N.-Schwefelsäure und Methylorange. Man erhält so die mit Jod in Verbindung getretene Menge Alkali und durch Multiplikation des Gewichtes dieses Alkalis mit dem Faktor 3,1665 das in den 25 ccm der Jodlösung enthaltene Jod. Die Methode ergab übereinstimmende Zahlen mit dem Natriumthiosulfatverfahren.

1. Chem.-Ztg. 1905, Rep. 47.    2. Apoth.-Ztg. 1905, 13.    3. Pharm. Ztg. 1904, 957.  
4. Bollet. Chim. Farm 44, 6–7; d. Chem. Centrabl. 1905, I, 693.

*Die Titrierung alkalisch gewesener Jodlösungen mit Natriumthiosulfat.* Bei der Ausführung der Acetonbestimmung nach Messinger<sup>1</sup> läßt man eine alkalische Jodlösung auf das Aceton einwirken. Vaubel und Scheuer waren nun der Ansicht, daß die Titrierung des Jodes mit Thiosulfat in dieser Lösung einen wesentlichen Fehler in sich schließe, da ja die Umsetzung in der alkalischen Lösung ganz anders erfolge, als bei sauren oder neutralen Lösungen. In der Tat wird bei Gegenwart von Kali- oder Natronlauge durch die Hypojodite das Natriumthiosulfat bis zum Sulfat und nicht nur zum tetrathionsauren Natrium oxydiert nach der Gleichung:  $4\text{NaJO} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} = 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{NaJ} + \text{H}_2\text{O}$ . Die Messingersche Vorschrift geht aber dahin, daß man vor der Titration mit Thiosulfat ansäuert. Grünhut und W. Fresenius<sup>2</sup> haben nun untersucht, ob bei Einhaltung dieser Vorschrift wirklich in der angesäuerten Lösung noch Hypojodite, welche die erwähnte Störung allein veranlassen könnten, vorhanden sind. Der Jodtiter erwies sich aber in saurer Lösung als durchaus unveränderlich, auch wenn dieselbe vorher alkalisch gewesen ist. Es ist also unnötig, bei der Messingerschen Acetonbestimmung mit Arseniksäurelösung zurückzutitrieren, sondern man kann ruhig Thiosulfat verwenden, sobald man nur vorher ansäuert. Zu achten ist bei diesen jodometrischen Methoden noch darauf, daß die verwendete Natronlauge frei von Nitrit ist, und daß das zur Lösung des Jodes verwandte Jodkalium frei von Jodat ist, da beides Fehler bedingt.

*Einwirkung der Borsäure auf die Jodide; ihre Anwendung zur Trennung des Jods der Jodide in Gegenwart von Bromiden und Chloriden;* von H. Baubigny und P. Rivals<sup>3</sup>. Die Jodide werden in wässriger Lösung durch Borsäure bereits in der Kälte unter Abspaltung von Jodwasserstoff, die Bromide und Chloride dagegen erst in der Hitze zersetzt und auch dann nur, wenn die Lösungen gesättigte sind. Dieses Verhalten der Borsäure benutzten Verf. zur Bestimmung von Jod neben Brom und Chlor, indem sie den freiwerdenden Jodwasserstoff durch pastenförmiges oder bei 30–40° getrocknetes Mangansuperoxyd oxydierten und das Jod bei Wasserbadtemperatur durch einen mit Wasserdampf beladenen Luftstrom in verdünnte, mit etwas Natriumsulfat versetzte Natronlauge überdestillierten. Die Borsäure muß als 10%ige wässrige Lösung zugegen sein. Da ein großer Überschuß von Mangansuperoxyd (gewonnen durch Reduktion von  $\text{KMnO}_4$  durch Alkohol) vermieden werden muß, um einer teilweisen Oxydation von Jod zu Jodsäure vorzubeugen, so ist es vorteilhafter, zunächst eine beschränkte Menge von  $2\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  anzuwenden und die Destillation nach einem weiteren Zusatz des Oxydationsmittels zu wiederholen. Chlor und Brom werden unter diesen Bedingungen nicht in Freiheit gesetzt. Nach Entfernung des Jods kann das Brom durch Kupfer-

1. dies. Bericht 1889, 246.  
3. Compt. rend. 187, 650.

2. Ztschr. f. anal. Chem. 1905, 197.

sulfat und Kaliumpermanganat, wie bereits früher beschrieben, frei gemacht und übergetrieben und das Chlor alsdann in der Mutterlauge bestimmt werden.

*Bedingungen für die Abscheidung des Jods in Form von Kupferjodür in einem Gemisch von Alkalichloriden, -bromiden und -jodiden;* von H. Baubigny und P. Rivals<sup>1</sup>. Wie Verf. gefunden haben, kann man das Jod, anstatt es durch Destillation zu isolieren, durch überschüssiges Kupfersulfat in Gegenwart eines Alkaliarsenits quantitativ ausfällen. Das gebildete Kupferarsenit reagiert alsdann auf das freie Jod im Sinne folgender Gleichung:  $2\text{AsO}_3\text{CuH} + 2\text{J} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{AsO}_4\text{CuH} + \text{Cu}_2\text{J}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ . Eine geringe Menge von Kupferjodid, welches in Lösung geblieben ist, muß durch etwas Ferrosulfat reduziert werden, da das Kupferarsenit nur auf das freie Jod einwirkt. Die oben angegebene Reaktion verläuft in der Kälte; da das Ferrosulfat das Kupferjodid nur sehr langsam zu Kupferjodür reduziert, so darf der Kupferjodürniederschlag erst nach einigen Stunden abfiltriert werden. Setzt man der Salzlösung zuerst das Arsenit und dann erst das Kupfersulfat zu, so wird das gesamte Jod sofort als Kupferjodür gefällt. Die dreifache Menge Kaliumarsenit, bezogen auf das zu analysierende Salzgemisch, genügt. Größere Mengen von Bromiden und Chloriden, vor allem von Bromammonium und Chlorammonium dürfen nicht zugegen sein, weil das Kupferjodür in diesen Salzlösungen mehr oder weniger löslich ist. Das Auswaschen des Kupferjodür-Niederschlags hat durch eine 2%ige Kaliumsulfatlösung zu erfolgen, um ein Hindurchgehen des Niederschlages durch das Filter zu verhüten. — Die weitere Bestimmung des Jods führt man in der Weise aus, daß man den Kupferjodür-Niederschlag in Ammoniak löst, durch Luft oder Wasserstoffsuperoxyd das Jodür in Jodid verwandelt, Silbernitrat zusetzt und mit Salpetersäure ansäuert.

*Trennung des Jods in den Alkalihaloïdsalzen zusammen mit Brom und Chlor durch seine Überführung in Jodsäure und Darstellungsweise von reinem Jod;* von H. Baubigny und P. Rivals<sup>2</sup>. Ein kleiner Übelstand, der sich beim Arbeiten nach dem im vorstehenden Referate angegebenen Verfahren herausgestellt hat, nämlich der, daß das Flüssigkeitsvolumen für die spätere Trennung von Chlor und Brom zu groß wird und durch Abdampfen reduziert werden muß, läßt sich dadurch vermeiden, daß man zunächst das Jod zu Jodsäure oxydiert und dann nacheinander das Brom und Chlor in Freiheit setzt und überdestilliert. Man macht die Salzlösung mit 0,5–1 g Soda alkalisch, setzt nach und nach so viel einer heißen, konzentrierten Kaliumpermanganat-Lösung hinzu, bis die Rosafärbung der Flüssigkeit nicht mehr verschwindet, alles Jod also unter Abscheidung von  $2\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in Jodat übergegangen ist und verdünnt mit Wasser auf das für die Trennung von Brom und Chlor nötige Volumen. In der Flüssigkeit löst man jetzt die erforderliche Menge Kaliumpermanganat auf, versetzt in der Kälte

1. Compt. rend. 187, 753.

2. Compt. rend. 187, 927.

mit Kupfersulfat, verschließt den Apparat, legt die mit Alkali und Sulfid beschickte Vorlage vor, unterstützt die Auflösung des Kupfersulfats durch einen schwachen Luftstrom und destilliert das in Freiheit gesetzte Brom im Wasserbade ab. Nach beendigter Destillation wechselt man die Vorlage, versetzt den Destillationsrückstand mit kalter, verdünnter Schwefelsäure (1 + 1) und treibt das Chlor über. Das im Kolben als Jodat zurückgebliebene Jod reduziert man in üblicher Weise durch schweflige Säure zu Jodid und bestimmt es mittels Silbernitrat. Ist neben Jod nur Brom oder Chlor allein zugegen, so kann die Trennung der beiden Halogene dadurch bewirkt werden, daß man die Jodatlösung mit einem Gemisch von Kaliumpermanganat und Schwefelsäure behandelt. Die Jodate werden in neutraler Lösung durch die Alkalisulfite bereits bei gewöhnlicher Temperatur, rascher jedoch in der Siedehitze reduziert. Man neutralisiert die Flüssigkeit nach Entfernung des Broms und Chlors mit Natron- oder Kalilauge, kocht sie einige Stunden lang mit überschüssigem, neutralem Natriumsulfid, behandelt sie nach beendigter Reduktion mit Baryumnitrat und entfernt den Überschuß des letzteren durch Schwefelsäure. Reduziert man nur  $\frac{1}{2}$  der ursprünglichen Jodatlösung und zerstört im letzten Sechstel das Kaliumpermanganat durch Alkohol oder Äther, so kann man durch Mischen der beiden Flüssigkeiten das gesamte Jod gemäß der Gleichung:  $\text{HJO}_3 + 5\text{HJ} = 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{J}$  frei machen. Dieses Jod ist absolut frei von Brom, Chlor und Jodcyan. Die Bromate verhalten sich Alkalisulfid gegenüber wie die Jodate. Die Chlorate werden dagegen in neutraler oder alkalischer Lösung selbst in der Siedehitze durch Alkalisulfid nicht reduziert. Dieses verschiedene Verhalten der Jod- und Bromsäure einerseits und der Chlorsäure andererseits läßt sich für die Bestimmung der Chlorate in Gegenwart von Bromaten und Jodaten mit Vorteil verwerten.

*Über die Resorption von Jod aus Jodkalium<sup>1</sup>.* Zur Erklärung der Abspaltung von Jod auf oder innerhalb der Haut bei Anwendung gewisser Jodkaliumsalben zieht H. Heffter die bekannte Tatsache<sup>2</sup> heran, daß in Jodkaliumsalben, die mit Schweinefett ohne Thiosulfatzusatz bereitet sind, sehr bald durch die Einwirkung der Luft Jod abgespalten wird. Es beruht dieses darauf, daß sich in tierischen Fetten, auch Cholesterinfetten, bei Gegenwart von Wasser und Luft in verhältnismäßig kurzer Zeit kleine Mengen von Wasserstoffsuperoxyd bilden. Die Fette nehmen, besonders bei Belichtung, leicht Sauerstoff aus der Luft auf, und bei dieser Autooxydation findet eine Aktivierung des Sauerstoffs statt, der zur Bildung von Wasserstoffperoxyd führt. Man kann nun annehmen, daß in ähnlicher Weise das Sekret der Talgdrüsen einer Autooxydation unterliegt und sich darin bei Anwesenheit von Wasser Wasserstoffperoxyd bildet, das im gegebenen Falle zersetzend auf Jodkalium einwirkt.

1. Arch. f. Derm. u. Syph. 1904, B. 72, H. 2.

2. dies. Bericht 1904, 473.

## Schwefel, Selen, Tellur.

*Die Verwandlung des Schwefels in Eisen* will M. C. Schuyten<sup>1</sup> beobachtet haben, denn bei der Verbrennung des Schwefels an der Luft erhielt Verf. einen eisenhaltigen Rückstand, während bei der Oxydation mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium Eisen in derselben Schwefelprobe nicht nachgewiesen werden konnte. Hierzu bemerkte van Melkebeke<sup>2</sup>, daß jeder Schwefel, auch der lange mit verdünnter Salzsäure gewaschene, Eisen enthält. Ganz eisenfreien Schwefel konnte v. M. durch fraktionierte Kristallisation von Schwefel aus Schwefelkohlenstoff erhalten.

*Herstellung von Schwefel oder Selen in kolloidaler, fester und haltbarer Form.* Man scheidet Schwefel oder Selen aus ihren Verbindungen auf nassem Wege in Gegenwart von Eiweißkörpern, eiweißähnlichen Substanzen oder deren Spaltungs- und Abbauprodukten ab, säuert die Lösung an, löst den erhaltenen Niederschlag nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Wasser wieder in Wasser unter Zusatz einer geringen Menge Alkali bis zur neutralen oder eben alkalischen Reaktion, dunstet endlich diese Lösung gegebenenfalls nach vorheriger Dialyse ein oder fällt mittels Alkohols, eines Gemisches von Alkohol und Äther oder mittels Acetons. D. R.-P. 164664. Chemische Fabrik von Heyden A.-G., Radebeul b. Dresden<sup>3</sup>.

*Zur Umgehung des Schwefelwasserstoffs;* von Ducommun<sup>4</sup>. An Stelle des Schwefelwasserstoffs und des Schwefelammons empfiehlt Verf. die Anwendung von Schwefelnatrium unter Zusatz von Formaldehyd. Die angesäuerte Lösung der Präparate wird mit 2—5 ccm chemisch reiner Formalinlösung und darauf mit einer mäßig konzentrierten reinen Natriumsulfidlösung versetzt. Ist ein Metall der Arsen-Zinngruppe vorhanden, so entsteht sofort der entsprechende Sulfidniederschlag. Auf Zusatz von Alkali erfolgt im Filtrat, wenn vorhanden, der Niederschlag der Eisengruppe. Das Vortäuschen eines Niederschlags durch Schwefelausscheidung ist hier ausgeschlossen, da der Formalinzusatz dieselbe gänzlich verhindert. Das Formalin scheint andere Reaktionen anorganischer Körper nicht zu stören, ausgenommen die bekannte Magnesiumreaktion mit phosphorsaurem Natron, Salmiak und Ammoniak. Es verhindert nämlich jeglichen Niederschlag aus Magnesiumsalzen mit dem Phosphorsäurereagens trotz heftigen Schüttelns. Ein Magnesiumammoniumphosphatniederschlag in ammoniakalischer Lösung wird sogar durch Formalinzusatz wieder gelöst.

*Zur Bestimmung der Sulfite durch Jod* behandelte H. Ashley<sup>5</sup> das gelöste Sulfid, nicht über 100 ccm Volumen, mit 1 g Natriumbikarbonat und einem Überschuß titrierter Jodlösung. Es muß wenigstens zweimal soviel Jod genommen werden, als theoretisch

1. Annales de Pharm. et de Chim. 1905, 464.  
Wochenschr. f. Pharm. u. Chem. 1905, 78.

2. Schweiz. Apoth.-Ztg. 1905, 972.  
3. Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1905, 635.

4. Am. Journ. of Science Nr. 115, 1905, 13/16; d. Pharm. Ztg. 1905, 780.

5. Schweiz.

zur Herbeiführung der Oxydation nötig ist. Die Mischung wird sodann vorsichtig mit Salzsäure angesäuert und der verbleibende Jodüberschuß mit  $\frac{1}{10}$ -N-Natriumthiosulfat bestimmt. Versuche ergaben, daß die Gegenwart von 10 ccm Salzsäure (1:4) in 125 ccm Wasser ohne Einfluß auf die Bestimmung von Jod durch Natriumthiosulfat ist.

*Zur jodometrischen Bestimmung der schwefligen Säure in alkalischer Lösung;* von O. Ruff und W. Jeroch<sup>1</sup>. Verff. fanden, daß bei direkter Titration deshalb keine genauen Werte erhalten werden, weil die Oxydation des Sulfits durch den Luftsauerstoff zu groß ist, infolge der katalytischen Wirkung der Jodionen. Die Resttitration durch Zugabe überschüssiger Jodlösung und Rücktitration mit Thiosulfat ist nur ungenau, wenn die Thiosulfatlösung zu alkalischer Jodlösung gegeben wird. Verff. empfehlen eine Methode, bei der die Resttitration möglichst umgangen wird und die Wirkung des Luftsauerstoffs durch Zusatz von Mannit zu der zu titrierenden Lösung und durch Arbeiten im Kohlensäurestrom fast ausgeschlossen wird.

*Zur Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure auf jodometrischem Wege;* von M. Scholtz<sup>2</sup>). Verff. empfiehlt folgende Methode: Die Lösung des Sulfats wird in einem Maßkolben auf dem Wasserbade erwärmt, die Lösung mit einem bestimmten Volumen einer Chlorbaryumlösung von bekanntem Gehalt versetzt, das Gemisch noch einige Zeit auf dem Wasserbade belassen, nach dem Erkalten aufgefüllt bis zur Marke und durch ein trockenes Filter filtriert. Vom Filtrat mißt man einen bestimmten Teil ab, versetzt ihn mit einem bestimmten Volumen einer Chromatlösung von bekanntem Gehalt, filtriert durch ein trockenes Filter und bestimmt in einem bestimmten Teile des Filtrates das Chromat jodometrisch.

*Die Reduktion von Sulfaten* studierte Ö. Brückner<sup>3</sup> unter Anwendung der verschiedensten Reduktionsmittel wie Kohle, Wasserstoff, Schwefel, Kohlenmonoxyd, Schwefelwasserstoff u. a. Aus den Versuchen des Verf. ergibt sich, daß die Reduktion der Sulfate nicht so einfach verläuft, wie früher vielfach angenommen wurde, daß vielmehr beim Abbau bis zum Sulfit verschiedene Zwischenreaktionen stattfinden. Das Verhalten der Alkalisulfate ist verschieden von dem der übrigen Metallsulfate. Während bei letzteren ausnahmslos Schwefeldioxydbildung zu bemerken ist, tritt sie bei Alkalisulfaten nicht auf. Verff. beobachtete auch, daß es bei der Reduktion der Sulfate mit Magnesiumpulver gar nicht notwendig ist, das Gemisch zur Einleitung der Reaktion zu erhitzen. Schon beim Verreiben der Sulfate der Alkali- und Erdalkalimetalle mit Magnesiumpulver beobachtet man eine merkliche Reduktion und man erhält neben Magnesiumoxyd die Metallsulfide. Beim Zusammenreiben von Magnesium mit Kupfer-, Nickel- oder Eisensulfat gibt sich die Einwirkung durch Knistern und reichliche Funken-

1. Ber. d. D. chem. Ges. 1905, 409.

667. 2. Arch. d. Pharm. 1905,

8. Monatsh. f. Chem. 1905, 26, 675.



bildung kund und allmählich nimmt das Gemisch infolge der Bildung der Sulfide eine schwarze Färbung an.

Die elektrolytische Darstellung von Persulfaten kann man nach E. Müller<sup>1</sup> durch Zusatz kleiner Mengen von Fluor-Ionen unter Anwendung glatter Platinanoden bewirken. Die Persulfate entstehen in guter Ausbeute. Die Wirkung des Fluors wird auf die durch dasselbe bewirkte Erhöhung der anodischen Überspannung des Platins zurückgeführt.

Über die Bestimmung der Persulfate von C. Marie und L. J. Bunel<sup>2</sup>. Tarugi hat ein Verfahren zur Bestimmung der Persulfate vorgeschlagen, das darauf beruht, die Persulfate durch 20 Minuten langes Kochen mit Wasser zu zersetzen, und die abgespaltene Schwefelsäure unter Zusatz von Phenolphthalein als Indikator zu titrieren. Bei einer Nachprüfung der Methode fanden die Verf., daß ein 20 Minuten langes Kochen zur völligen Zersetzung der Persulfate nicht ausreicht, und daß hierzu mindestens 25 Minuten nötig sind. Die Kochdauer läßt sich indessen wesentlich abkürzen, wenn etwas Methylalkohol zugesetzt wird. Man löst 0,3–0,4 g des Persulfats in 100 ccm Wasser, neutralisiert die Lösung in Gegenwart von Methylorange, gibt 2 ccm Methylalkohol hinzu, erhitzt die Flüssigkeit zunächst 5 Minuten lang auf 70–80° und darauf weitere 10 Minuten zum Kochen und titriert nach dem Erkalten mit  $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge. 1 ccm dieser Natronlauge entspricht 0,0135 g  $\text{KSO}_4$ , 0,0119 g  $\text{NaSO}_4$  und 0,0114 g  $\text{NH}_4\text{SO}_4$ . Ein Überschuß von Natronlauge bei der Bestimmung von Ammoniumpersulfat, wie ihn Tarugi vorschreibt, ist in Gegenwart von Methylalkohol unnötig.

Über eine Methode für die volumetrische Bestimmung der Persulfate durch Oxalsäure berichtete B. Neppi<sup>3</sup>. Durch Oxalsäure werden Persulfate nach der Gleichung:  $\text{M}^{\text{I}}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{M}^{\text{I}}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{CO}_2$  quantitativ reduziert. Die etwa 2 %ig. Persulfatlösung wird mit einer gemessenen Menge überschüssiger  $\frac{1}{10}$ -N-Oxalsäurelösung versetzt, die Mischung 20–25 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, wobei eine regelmäßige Kohlendioxid-entwicklung erfolgt. Dann wird die überschüssige Oxalsäure nach Hinzufügung verdünnter Schwefelsäure mit  $\frac{1}{50}$ -N.-Kaliumpermanganatlösung zurücktitriert.

Zur quantitativen Bestimmung des wirksamen Sauerstoffs in organischen Persulfaten gaben A. Wolff und R. Wolffenstern<sup>4</sup> ein Verfahren, welches darauf beruht, daß man der Lösung der organischen Persulfate schweflige Säure hinzusetzt, wobei nach der Formelgleichung:  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2\text{SO}_4$  die schweflige Säure durch die Perschwefelsäure zu Schwefelsäure oxydiert wird, die als Baryumsulfat zur Abscheidung und Bestimmung gelangt. Man verwendet eine in der Kälte gesättigte wässrige Lösung von

1. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 315.

2. Bull. de la Soc. chim. de

Paris (3) 29, 930.  
Ges. 1904, 8218.

3. Chem.-Ztg. 1905, 672.

4. Ber. d. D. Chem.

schwefliger Säure, die mit etwas Chlorbaryum versetzt ist, filtriert vor der Verwendung und erhitzt diese Lösung mit der abgewogenen Menge des Persulfats und etwas Salzsäure in einem Erlenmeyer-Kolben, der mit einem Bunsen-Ventil versehen ist, bis zum Verschwinden des Geruchs nach schwefliger Säure. Nach dem Erkalten wird das gebildete Baryumsulfat abfiltriert, getrocknet und gewogen. Bei der Berechnung des wirksamen Sauerstoffs ist zu berücksichtigen, daß  $\frac{2}{3}$  der  $\text{BaSO}_4$  dem Schwefel der Überschwefelsäure zufallen, während  $\frac{1}{3}$  für den disponiblen Sauerstoff zu berechnen ist.

Beim Studium der *Einwirkung der Persulfate auf Halogenide* stellten Dittrich und Bollenbuch<sup>1</sup> fest, daß durch die Einwirkung von Persulfaten in schwach saurer Lösung bei Gegenwart von Silbernitrat aus Chloriden und Bromiden auch bei längerer Einwirkung nur zum geringen Teile Chlorate und Bromate sich bilden, während Jodide ohne Schwierigkeit vollständig in Jodate sich überführen lassen. Eine Bildung von Perchloraten bezw. Perjodaten war in keinem Falle nachzuweisen. Diese Beobachtung des Verfs steht im auffallenden Gegensatze zu den Wirkungen, welche die Natur hervorzubringen imstande ist. In den Salpeterlagern Chiles finden sich neben Chloraten nicht unbeträchtliche Mengen von Perchloraten, deren Bildung auf die Tätigkeit von Organismen zurückzuführen ist. Diese sind also imstande, die Chloride in ihre höchste Oxydationsstufe überzuführen, während das in saurer Lösung unter Ozonentwicklung so heftig oxydierend wirkende Persulfat nur Chlorate, Bromate und Jodate zu erzeugen vermochte.

*Colloidales Selen* erhielten Paal und Koch<sup>2</sup> durch Reduktion einer Mischung einer wässerigen Lösung von Seleniger Säure mit einer eben solchen von protalbin- oder lysalbinsaurem Natrium mit Hydrazinhydrat unter schwacher Ansäuerung mit Salzsäure und Reinigen des Hydrosols durch Dialyse. Das flüssige Hydrosol des Selens gleicht im auffallenden Licht täuschend arteriellem Blut; im durchfallenden Licht bei starker Verdünnung erscheint die Flüssigkeit vollkommen klar und leuchtend rot gefärbt. Durch vorsichtiges Eindunsten wurde das Hydrosol in fester, beständiger, wasserlöslicher Form erhalten; es bildet dunkelrote, glänzende, emailartige Lamellen.

*Zur quantitativen Bestimmung von Selen und Tellur mit phosphoriger Säure* fand A. Gutbier<sup>3</sup>, daß diejenigen Verbindungen, in welchen das Selen und das Tellur als sechswertige Elemente auftreten, durch phosphorige Säure nur schwierig angegriffen und nicht vollständig reduziert werden. Dagegen tritt bei Verwendung von seleniger und telluriger Säure in stark salzsaurer Lösung mit phosphoriger Säure sehr rasch Reduktion und quantitative Abscheidung als Selen bezw. Tellur ein. Es wird gewaschen und bei 105° zur Gewichtskonstanz getrocknet.

1. Ber. d. D. chem. Ges. 1905, 747.  
1905, 526.

2. Ber. d. D. chem. Ges.  
8. Ztschr. anorg. Chem. 1904, 291.

Nach Gutbier und Lohmann<sup>1</sup> ist das *flüssige Hydrosol des Schwefelselens* mit am leichtesten von allen Hydrosolen zu gewinnen. Es entsteht stets, wenn man eine rein wässrige Lösung von  $\text{SeO}_2$  mit gasförmigem Schwefelwasserstoff behandelt oder mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt. Man erhält eine Lösung, welche nach der Dialyse im verdünnten Zustande schwach wie Petroleum fluoresziert und im durchfallenden Lichte eine schwache Rotfärbung zeigt, während die konzentrierte Lösung kanariengelb gefärbt ist und im durchfallenden Lichte deutlich rote Färbung besitzt. Sie läßt sich im Vakuum zu einem Pulver eindunsten, das in Wasser wieder mit obigen charakteristischen Färbungen löslich ist. Das Hydrosol läßt sich glatt durch jedes, noch so feine Papierfilter filtrieren.

Über *colloïdales Tellur* berichteten Paal und Koch<sup>2</sup>. Es gelingt hier die Reduktion schon in alkalischer Lösung sowohl bei  $\text{TeO}_2$ , als auch bei  $\text{TeO}_3$ , jedoch mit verschiedener Leichtigkeit. Setzt man zu einer alkalischen Lösung von Tellursäure und protalbin- oder lysalbinsaurem Alkali Hydrazinhydrat, so beginnt die Reduktion schon bei  $40-50^\circ$  und wird durch Erhitzen auf dem Wasserbade rasch zu Ende geführt. Hierbei entsteht ausschließlich die braune Modifikation des kolloïdalen Tellurs. Wird Tellurdioxyd in analoger Lösung mit Hydrazinhydrat in mäßigem Überschuß gekocht, so bleibt ebenfalls das Tellurhydrosol in Lösung, aber es findet ein allmählicher Übergang von der braunen in die blaue Modifikation des Tellurhydrosols statt. Die im durchfallenden Licht ursprünglich braune Flüssigkeit färbt sich während des Erhitzens braunviolett, violett, blauviolett und zuletzt rein indigoblau. Durch vorsichtiges Eindunsten lassen sich die Tellurhydrosole in fester wasserlöslicher Form erhalten.

### Stickstoff.

*Über die Nutzbarmachung des Luftstickstoffs*; von O. N. Witt<sup>3</sup>.

*Reaktionen in flüssigem Ammoniak*. E. C. Franklin<sup>4</sup> studierte die Umsetzungsreaktionen zwischen den gewöhnlichen Salzen, Säuren und Basen in flüssigem Ammoniak. Dieselben verlaufen genau wie in Wasser, nur zeigen sich Abweichungen der Löslichkeitsreihenfolge in Ammoniak.

A. Browne<sup>5</sup> berichtete über eine *neue Synthese der Stickstoffwasserstoffsäure* durch Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf Hydrazinsulfat. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:  $3\text{N}_2\text{H}_4 + 5\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{HN}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ . Das Hydrazinsulfat wird in mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung angewendet.

In Fortsetzung früherer Mitteilungen berichteten P. Jannasch und Fr. Bühl<sup>6</sup> über *quantitative Trennungen durch Hydroxylamin* in ammoniakalischer Flüssigkeit. In der Arbeit wurden beschrieben

1. Zeitschr. anorg. Chem. 1905, 407. 2. Ber. d. D. chem. Ges. 1905, 584. 3. Chem. Ind. 1905, 551; Apoth.-Ztg. 1905, 1009.  
4. Zeitschr. anorg. Chem. 1905, 1. 5. Ber. d. D. chem. Ges. 1905, 1825.  
6. Journ. f. prakt. Chem. 1905, 1 u. 26.

die *Trennung des Eisens von Mangan und Magnesium*, sowie die des *Aluminiums und Chroms von Mangan, Nickel und Magnesium*. Sämtliche liefern gute Resultate. Ebenso die Arbeiten von P. Jannasch und J. Schilling über die *Trennung des Eisens und Thoriums von Uran* in ammoniakalischer Lösung durch Hydroxylamin. Bezüglich der Einzelheiten der Ausführung muß auf die Originalarbeiten verwiesen werden.

Die *Bestimmung von Nitriten durch Ceroxydsalze* läßt sich nach G. Barbieri<sup>1</sup> titrimetrisch ausführen. Ceroxydsalze oxydieren Nitrite zu Nitrate, wobei die rotgelbe Lösung des Ceroxydsalzes gleichzeitig entfärbt wird. Verf. fand, daß bei Anwendung von Ceroxydsulfat und Kaliumnitrit die Reaktion im Sinne folgender Gleichung verläuft:  $2\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ . Die Reaktion vollzieht sich quantitativ und zwar schon in der Kälte. Für die titrimetrische Bestimmung von Nitriten verwende man Cersalzlösungen deren Titer jodometrisch festgestellt ist. Genaue Resultate erhält man, wenn man die Nitritlösung mit einem Überschuß der Ceroxydsalzlösung versetzt und den Überschuß durch Zusatz von Jodkali und Titration des ausgeschiedenen Jods zurückmißt.

Küster und Münch<sup>2</sup> stellten mit eigens konstruierten Apparaten Versuche an zur *Darstellung absoluter Salpetersäure*. Dabei gelangten sie zu folgenden Ergebnissen: 1. Absolute Salpetersäure  $\text{HNO}_3$  existiert nur in Gestalt schneeweißer Kristalle unterhalb  $-41^\circ$ . Die Salpetersäurekristalle schmelzen zu einer gelblichen Flüssigkeit, einer Lösung von etwas Stickstoffpentoxyd und Wasser in Salpetersäure. 3. Diese Lösung verliert an trockener Luft unter Entfärbung Anhydrid bis die Säure 98,67 %  $\text{HNO}_3$  enthält. Diese Säure ist unverändert flüchtig.

*Verwendbarkeit farbloser, rauchender Salpetersäure an Stelle der Acid. nitric. fumans des D. A.-B. IV*; von K. Rumpf<sup>3</sup>. An Stelle der allgemein gebräuchlichen roten, rauchenden Salpetersäure gelangt neuerdings eine farblose rauchende Salpetersäure in den Handel. Verf. stellte fest, daß diese farblose rauchende Salpetersäure größtenteils an Stelle der roten rauchenden Salpetersäure, deren Anwendung wegen der roten, giftigen Dämpfe nicht gerade zu den Annehmlichkeiten gehört, verwendet werden kann.

*Nachweis von Salpetersäure durch die Diphenylaminreaktion*; von G. Frerichs<sup>4</sup>. Man übergießt die zu prüfende Substanz im Reagensglase mit etwa 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und schüttelt mit etwa 20 ccm Äther. Nach dem Absetzen filtriert man 2–3 ccm von dem Äther durch ein trocknes Filter, fügt einige Körnchen Diphenylamin und dann vorsichtig anfangs tropfenweise etwa 5–10 ccm konz. Schwefelsäure hinzu. Bei Gegenwart von Salpetersäure tritt die dunkelblaue Färbung ein. Ist der Äther gelb gefärbt, so kann er Jod, Brom oder Chromsäure enthalten.

1. Chem.-Ztg. 1905, 512.

2. Zeitschr. f. anorg. Chem. 1905, 350.

3. Pharm. Ztg. 1905, 640.

4. Arch. d. Pharm. 1905, 80.



gewichtsanalytischen Bestimmung der Salpetersäure gut geeignet und wird für diese Zwecke von der Firma Merck unter dem einfacheren Namen *Nitron* in den Handel gebracht. Die Bestimmung erfolgt unter Verwendung einer essigsauren Lösung des Nitrons und gestattet Salpetersäure noch in einer Verdünnung von 1:60 000 nachzuweisen. Auch andere Säuren geben mit dieser Base Niederschläge, sie sind daher vorher zu entfernen, so ist z. B. HBr noch bei einer Verdünnung 1:800, HJ bei 1:20 000, HNO<sub>3</sub> bei 1:4000, Chromsäure bei 1:6000, Chlorsäure bei 1:4000 und Überchlorsäure bei 1:50 000 fällbar. Die Fällung ist, wenn man in der Hitze mit Nitron versetzt und dann erkalten läßt, kristallisiert und daher gut filtrierbar, zudem liegt der Schmelzpunkt des Nitrats hoch, so daß ohne Bedenken scharf getrocknet werden kann.

*Die gewichtsanalytische Bestimmung der Salpetersäure mittels Nitron nach M. Busch;* von A. Gutbier<sup>1</sup>. Verf. hat ausprobiert, welche Bedingungen sich für eine quantitative Bestimmung der Salpetersäure mittels Nitron eignen. Er erhitzt die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung zum Sieden und fällt mit einer Lösung von Nitron in Essigsäure. Nach kurzer Zeit beginnt die Kristallisation, die nach mehreren Stunden beendet ist. Den Niederschlag spült man mittels der Mutterlauge in einen Neubauertiegel und wäscht mit Wasser nach. Die Resultate sind vorzüglich, auch wenn Gemische vorhanden sind. Sind Jodide zugegen, die gleichfalls mit Nitron eine schwer lösliche Verbindung geben, so müssen sie erst durch Jodat zerstört werden, dann erhält man gute Resultate.

*Quantitative Bestimmung von Salpetersäure und Nitraten.* Wird nach W. H. Easton<sup>2</sup> eine Lösung von Salpetersäure oder einem Nitrat nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure elektrolysiert, so findet, wenn die Lösung auch Kupfersulfat enthält, quantitative Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak statt. Die geeigneten Verhältnisse zur Bestimmung einer Stickstoffmenge, entsprechend 0,5 g Kaliumnitrat, sind folgende: Verdünnung 150 ccm, Kupfersulfat 0,5 g, Schwefelsäure (spez. Gew. 1,06) 30 ccm, Anode Platinspirale, Kathode Platin oder Kupfer, Ampères 0,15 zu 3,0, Volts 3 zu 8, abhängig von Ampèrage, Zeit 1 Stunde 15 Minuten für 3 Amp., 8 Stunden 30 Minuten für 0,15 Amp. Wenn die Zersetzung der Salpetersäure vollständig ist, wird die Lösung, welche den Stickstoff nun als Ammoniumsulfat enthält, mit einem Überschuß von Kaliumhydroxyd behandelt und das so frei gemachte Ammoniak in eine bekannte Menge titrierter Säure destilliert. Etwa 40 Minuten sind nötig, um das von 0,5 g Kaliumnitrat erhaltene Ammoniak auszutreiben. Vortmann schlug den Gebrauch bekannter Mengen Kupfersulfat und Schwefelsäure vor und die Bestimmung durch Titration des Schwefelsäureüberschusses,

1. Ztschr. f. angew. Chem. 1905, 495.  
d. Pharm. Ztg. 1906, 779.

2. Chem. Eng. I, 142/145;

welcher nach der Reduktion des Nitrats frei in Lösung bleibt. Der Stickstoff wird dann aus der Menge neutralisierter Säure berechnet. Die Fällung des Kupfers muß vollständig sein, und um eine Wiederlösung des Kupfers zu vermeiden, muß die Flüssigkeit aus dem Becherglas abgehoben werden, während der Strom noch angestellt ist.

*Zur Bestimmung der Salpeter- und salpetrigen Säure;* von J. Meisenheimer und F. Heim<sup>1</sup>. Salpetrige Säure reagiert mit Jodwasserstoffsäure nach folgender Gleichung:  $\text{HNO}_2 + \text{HJ} = \text{NO} + \text{J} + \text{H}_2\text{O}$ . Das gebildete Stickoxyd wird volumetrisch bestimmt. Ist gleichzeitig Salpetersäure zugegen, so wird zuerst die salpetrige Säure nach dieser Methode bestimmt und dann die Salpetersäure mit Ferrochlorid reduziert. Man erhält also wieder Stickoxyd, das ebenfalls volumetrisch bestimmt werden kann.

### Phosphor.

*Über die Phosphoreszenz des Phosphors;* von E. Jungfleisch<sup>2</sup>. Die Verdampfung des Phosphors ist, wie Verf. nachgewiesen hat, bei gewöhnlicher Temperatur viel zu gering, als daß sie eine Erklärung für die Phosphoreszenz abgeben könnte. Letztere Erscheinung wird vielmehr durch die Oxydation eines sehr flüchtigen Phosphoroxys hervorgerufen. Dieses mit dem Anhydrid der phosphorigen Säure,  $\text{P}_2\text{O}_3$ , viel Ähnlichkeit besitzende, phosphoreszierende Oxyd dürfte bei allen früheren Versuchen sich gebildet haben. Ein mit Phosphordampf gesättigtes, inaktives Gas vermag bei der Oxydation nicht selbstleuchtend zu werden.

*Über den roten Phosphor.* Nach R. Schenk<sup>3</sup> zeigt die Verbrennungswärme verschiedener roter Phosphorpräparate häufig große Unterschiede, wie auch der rote Phosphor des Handels kein einheitliches Präparat, sondern eine Mischung von amorphen und kristallinen Teilchen ist, also ein rotes, teilweise entglastes Phosphorglas darstellt. Eine neue Art roter Phosphor von feiner Verteilung und leuchtend scharlachroter Farbe läßt sich durch Erhitzen von weißem Phosphor in katalytisch wirkenden Lösungsmitteln, besonders in Phosphortribromid, herstellen. Dieser amorphe Phosphor ist viel reaktionsfähiger und oxydiert sich leichter als die andern Formen. Durch Ammoniak und primäre und sekundäre organische Basen wird er intensiv schwarz gefärbt. Erwärmt man ihn längere Zeit bei hoher Temperatur, so geht er in den roten Handelsphosphor über, scheint also weiter nichts als ein sehr fein verteilter roter Phosphor zu sein. Für die Zündholzindustrie bildet das Produkt infolge der großen Reaktionsfähigkeit und Ungiftigkeit ein geeignetes Material.

*Über die Löslichkeit des Phosphors in Äther und Benzol;* von Christomanos<sup>4</sup>. Verf. fand, daß in 100 g gesättigter Phosphor-

1. Ber. d. D. chem. Ges. 1905, 8884. 2. Compt. rend. 140, 444—48.  
3. Ztschr. f. angew. Chem. 1905, 1718. 4. Ztschr. anorg. Chem. 1905, 45. 182.

lösung in Äther (bei 35°) 1,96 g Phosphor und in 100 g gesättigter Phosphorlösung in Benzol (bei 81°) 9,09 g Phosphor enthalten sind. Die Ätherlösung ist erst farblos, wird dann bald trüb, schwach grünlichgelb und matt fluoreszierend und nach einigen Tagen matt hellgelb, während die Benzollösung klar bleibt und erst nach längerer Zeit blaßgelb wird. Beide Lösungen scheiden bei längerem Stehen in geschlossenen Flaschen am Boden und an den Gefäßwänden, besonders beim Sinken der Temperatur und beim Belichten, hellgelben bis dunkelorange gelben Phosphor in Form eines subtilen, pulverigen Anfluges ab. Beim freiwilligen Verdunsten auf dem Uhrglase kristallisiert der Phosphor aus dem Äther in Oktaedern oder Doppeltetraedern, aus dem Benzol dagegen in langen und dicken Prismen oder säulenförmigen Nadeln.

*Quantitative Bestimmung des Phosphors in Lösungen;* von A. C. Christomanos<sup>1</sup>. Bei seinen Versuchen glaubt Verf. eine neue allotropische Modifikation schneeweißen amorphen Phosphors gefunden zu haben, worüber er demnächst berichten will. Zur quantitativen Bestimmung des Phosphors brachte Verf. denselben in Äther oder Benzol gelöst in ein gewogenes Glaskölbchen, schüttelte einige Minuten mit einer 10 %igen Kupfernitratlösung, von welcher ein Überschuß genommen wurde, sodaß die Flüssigkeit nach Abscheidung des entstandenen Phosphorkupferniederschlages noch deutlich blau war. Hierauf wurde auf dem Wasserbade das Lösungsmittel vertrieben und die erwärmte Flüssigkeit unter Umschwenken mit Brom langsam versetzt. Dadurch wird zum Teil Kupferbromür gebildet, teils Kupfer metallisch abgeschieden, welches aber wieder in Lösung geht, und sämtlicher Phosphor in phosphorige Säure und Phosphorsäure übergeführt. Dann wurde auf dem Sandbade durch überschüssige konzentrierte Salpetersäure das Brom ausgetrieben, die phosphorige Säure zu Phosphorsäure oxydiert, nach starkem Einengen mit viel Wasser verdünnt, mit Ammoniak bis zur Lösung des Kupferhydroxydniederschlages versetzt und zuletzt die Phosphorsäure in bekannter Weise mit Magnesiamischung gefällt.

*Zur Bestimmung des Phosphors im Phosphoröl* hat H. Enell<sup>2</sup> eine Untersuchungsmethode ausgearbeitet, die nach seiner Meinung den wahren Gehalt an Phosphor in den fraglichen Ölen mit Sicherheit zu ermitteln gestattet. Etwa 1 g Phosphoröl wird genau gewogen und in einer Mischung von 10 ccm Spiritus und 20 ccm Äther gelöst. Zu der in einer Glasstöpselflasche sich befindenden Lösung gibt man 12 ccm  $\frac{1}{10}$  N-Jodlösung und titriert nach 3–5 Minuten langem Stehen den Jodüberschuß mit  $\frac{1}{10}$  N-Thio-sulfatlösung zurück. Darauf wird mit  $\frac{1}{10}$  N-Natronlauge titriert unter Zusatz von Phenolphthalein. Sodann titriert man eine Lösung von ungefähr 1 g Phosphoröl in 10 ccm Spiritus und 20 ccm Äther nach Zusatz von 30 ccm Wasser und etwas Phenolphthalein direkt mit  $\frac{1}{10}$  N-Natronlauge. Der Unterschied in der Acidität vor und nach der Jodbehandlung gibt den Gehalt des Öles an

1. Ztschr. anorg. Chem. 1904, 808.

2. Pharm. Ztg. 1905, 601.



freiem Phosphor an. 0,01 g Phosphor entsprechen 16,12 ccm  $\frac{1}{10}$  N-Natronlauge. Nach Verf.s Erfahrungen ist anzunehmen, daß ein Phosphoröl, welches zu Anfang 1 % Phosphor enthielt, sich unter guter Verwahrung recht gut mehrere Monate lang hält, und daß dasselbe sich während 5—6 Monaten höchstens auf 0,95—0,96 % Phosphorgehalt abschwächt. E. Rupp<sup>1</sup>, welcher sich gegen einige theoretische Ausführungen Enells wendete, bemerkte dabei noch, daß eventuell auch unterphosphorige Säure im Phosphoröl vorkommen könnte, die ebenfalls bei der Titration zu berücksichtigen wäre. Bei Rupp's Untersuchungen hatte sich ergeben, daß absolut scharfe Trennung zwischen den einzelnen Oxydationsstufen nicht besteht, unterphosphorige Säure vermag sich in neutraler Lösung spurweise zu phosphoriger Säure und ebenso diese in saurer Lösung spurweise zu Phosphorsäure weiter zu oxydieren. Dies scheint dem Verf. auch die nächstliegende Erklärung für den von Enell besonders hervorgehobenen Umstand zu sein, daß frisch bereitetes Phosphoröl fortwährend einen zu großen Jodverbrauch zeigte, der aber ziemlich beständig war. Wenn dagegen Versuche mit einem Öle gemacht wurden, welches mit  $\frac{1}{10}$  N-Jodlösung behandelt und dann mit Thiosulfat entfärbt war, so ergab die Titrierung der entstandenen Säuren (phosphorige Säure und Jodwasserstoff) Zahlen, welche etwas zu niedrig waren. Für unterphosphorige Säure würde dies sogar in erhöhtem Grade gelten.

*Studien über den Phosphorwasserstoff*, welche bezweckten, die Giftigkeit desselben festzustellen, führten Jokote<sup>2</sup> zu der Beobachtung, daß das Verfahren zur Bestimmung von Phosphorwasserstoff in Gasgemischen mittels Silbernitrats (Titrieren des nicht gefällten Silbernitrats) zu niedrige Zahlen liefert. Das Gleiche gilt für die übliche Bestimmung des im Niederschlag befindlichen Silbers, denn die Umsetzung  $8\text{AgNO}_3 + \text{PH}_3 + 4\text{H}_2\text{O} = 8\text{Ag} + 8\text{HNO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$  verläuft selbst dann nicht glatt, wenn man konzentrierte Silberlösung anwendet; es wird weniger Silber ausgefällt, als die Formel voraussetzt, und offenbar nicht der ganze Phosphorwasserstoff in Phosphorsäure umgewandelt. Bessere Resultate ergab die Bestimmung durch Bromwasser (Behandlung in einer Hempelschen Bürette), Vertreiben des Broms aus der Lösung und Feststellung des Gehaltes an Phosphorsäure, ebenso die Methode von Hempel und Kahl: Absorption des Phosphorwasserstoffs durch eine Lösung von Kupfersulfat in N-Schwefelsäure. Phosphorwasserstoff wirkt schon in einer Verdünnung mit Luft 1 : 100 000 bei längerem Verweilen in einer solchen Atmosphäre auf Tiere giftig, was für die Beurteilung des  $\text{PH}_3$ -Gehalts des Acetylgases von praktischer Bedeutung ist.

*Über ein Reagenz auf Phosphor-, Arsen- und Antimonwasserstoff*; von P. Lemoult<sup>3</sup>. Wird verdünnter Phosphorwasserstoff in eine neutrale Kaliumquecksilberjodidlösung, 1 g Mol.  $\text{HgJ}_2$ , .2KJ

1. Pharm. Ztg. 1906, 621.  
Centralbl. 1906, I, 8.

2. Arch. f. Hygiene 49. 275; d. Chem.  
8. Compt. rend. 139. 478—80.

auf 2–5 l eingeleitet, so bildet sich langsam ein orangegelber, kristallinischer Niederschlag von der Zusammensetzung  $\text{PHg}_3\text{J}_3$ :  $\text{PH}_3 + 3\text{HgJ}_2 = 3\text{HJ} + \text{PHg}_3\text{J}_3$ . Durch unverdünnten Phosphorwasserstoff wird ein amorpher, mehr rötlicher Niederschlag von gleicher Zusammensetzung erzeugt. Kaltes und warmes Wasser zersetzen den Niederschlag langsam. Bei der Einwirkung von Alkalien bildet sich ein Jodid und eine schwarze, pulverige Masse, die weiter in Phosphorwasserstoff, metallisches Quecksilber und Alkaliphosphit zerfällt. Gegen wässrige Halogenwasserstoffsäuren ist der Niederschlag beständig, mit Salpetersäure zersetzt er sich unter Entwicklung nitroser Dämpfe in Quecksilberjodid, Quecksilbernitrat, Phosphorsäure und Jodquecksilbernitrat  $\text{JHgNO}_3$ . Königswasser zerlegt die Verbindung  $\text{PHg}_3\text{J}_3$  bereits in der Kälte in freies Jod, Phosphorsäure und ein Quecksilbersalz. Beim Einleiten von verdünntem Arsenwasserstoff in die oben erwähnte Kaliumquecksilberjodidlösung entsteht, wenn auch langsamer, ein analoger, hellbrauner, kristallinischer Niederschlag von der Zusammensetzung  $\text{AsHg}_3\text{J}_3$ , der sich von dem Phosphorwasserstoffniederschlag nur durch seine größere Beständigkeit gegen Alkalien unterscheidet. — Antimonwasserstoff bildet unter den gleichen Versuchsbedingungen einen analog zusammengesetzten, schwarzbraunen, kristallinischen Niederschlag. — Ammoniak reagiert nur auf eine stark konzentrierte Kaliumquecksilberjodidlösung unter Bildung der bereits bekannten, in langen Nadeln kristallisierenden Verbindung  $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ .

*Nachweis von freiem, weißem Phosphor in Schwefelphosphor;* von Leo Vignon<sup>1</sup>. Nach vielen vergeblichen Versuchen, den weißen Phosphor im Schwefelphosphor nach dem Verfahren von Mitscherlich, durch Einwirkung von naszierendem Wasserstoff, durch fraktionierte Destillation im Vakuum oder durch Anwendung verschiedenartiger Lösungsmittel zu ermitteln, gelangte Verf. durch folgende Beobachtung zum Ziel. Wird reiner Wasserstoff über den fraglichen Schwefelphosphor geleitet, so phosphoresziert ersterer bei Anwesenheit von weißem Phosphor und brennt, angezündet, mit grüner, Phosphorsäure abscheidender Flamme.

*Zur Bestimmung der Phosphorsäure in Phosphaten* empfiehlt F. Raschig<sup>2</sup> auf Grund vergleichender Versuche folgenden bequemen Analysengang: Man wägt etwa so viel Substanz ab, daß die Lösung nicht über 0,15 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  enthält. Die Lösung wird in einem Erlenmeyerkolben mit Magnesiamischung gefällt und der Niederschlag auf einem horizontalen doppelten Saugfilter von 40 mm Durchmesser, dessen Rand am Trichter gut zu einem Wulst zusammen gedrückt ist, gesammelt, wobei man das klare Filtrat benutzt, um auch die letzten Reste aus dem Fällungskolben auf das Filter zu bringen. Man saugt die Mutterlauge möglichst vollständig ab, gießt dann auf einmal 10 ccm Wasser auf das Filter, wenn dieses abgelaufen ist, zur Sicherheit noch einmal 5 ccm und

saugt wieder, bis am Trichterhals keine Tropfen mehr fallen. Sodann entfernt man die Saugflasche von der Luftpumpe, packt das Filter mittels einer Pinzette an seinem Rande, zieht es ab und wirft es in ein Becherglas, am besten mit der Niederschlagseite nach oben. Darauf spült man Pinzette und Trichter mit so wenig wie möglich Wasser ab (20 ccm werden immer hinreichen), gibt einen Tropfen Methylorangelösung hinein und titriert bis zum Farbumschlag. Besonders scharf ist dieser nicht; aber man wird sich bei einiger Übung doch nie um mehr als einen Tropfen = 0,05 ccm  $\frac{1}{10}$  N-Salzsäure irren. Zweckmäßiger gibt man einen Überschuß von  $\frac{1}{10}$  N-Salzsäure hinzu und titriert mit  $\frac{1}{10}$  N-Lauge zurück.

### Arsen.

*Zum Arsennachweis nach Gutzeit;* von H. Strauß<sup>1</sup>. Bei der Untersuchung von Tapeten, Buntpapieren u. s. w. auf Arsen nach Gutzeit gelang es Verf., den störenden Einfluß von Schwefelwasserstoff, der sich bei Anwesenheit von schwefelhaltigen Farben (Ultramarin etc.) entwickelt, sowie von Phosphorwasserstoff dadurch zu beseitigen, daß er zuerst den vorhandenen Schwefel mittels chlorsauren Kaliums und Salzsäure zu Schwefelsäure oxydierte — hierbei hat man darauf zu achten, daß ein Erhitzen der leichten Verflüchtigung des Arsenchlorürs wegen erst nach Zusatz der zur Oxydation nötigen Menge chlorsauren Kaliums erfolgt —, das überschüssige Chlor durch Erhitzen verjagte und dann nach dem Abkühlen der Flüssigkeit die Gutzeitsche Reaktion in der üblichen Weise anstellte. Die Oxydation kann ebenso wie die eigentliche Gutzeitsche Reaktion im Reagensglase ausgeführt werden, wodurch Zeit erspart wird. Auf diese Weise gelingt es, Arsen auch bei Gegenwart bisher störend empfundener Schwefel- bzw. Phosphorverbindungen zu erkennen und die zeitraubende Prüfung im Marshschen Apparate zu vermeiden.

*Zur schnellen Prüfung auf Arsen* nach der Gutzeitschen Methode verfährt man nach Hill und Collins<sup>2</sup> mit Hilfe eines kleinen Apparates folgendermaßen: Man gibt in eine Weithalsflasche von etwa 120 ccm Inhalt 10 ccm konzentrierter, mit 1 % arsenfreier Zinnchlorürlösung versetzter Salzsäure, 50 ccm Wasser und 10 g arsenfreies Zink, setzt einen mit einer besonders konstruierten Röhre versehenen Kautschukpfropfen fest auf und beobachtet, ob das in der Röhre befindliche Bleiacetatpapier oder das oben über die Röhre gelegte Silbernitratpapier etwa gefärbt wird. Ist dasselbe nicht der Fall, so gibt man die zu prüfende Substanz in das Glas und überdeckt die Röhre von neuem mit einem mit Silbernitratlösung getränkten Papier, welches sich gelb färbt, sobald nur die geringsten Spuren von Arsen vorhanden waren. Der Zusatz von Stannochlorid zur Salzsäure hat den Zweck, die vorhandenen Arsenverbindungen vor ihrer Zersetzung in Arsenover-

1. Chem.-Ztg. 1905, 51.  
d. Pharm. Ztg. 1905, 919, Abbild.

2. Chem. and Drugg. 1905, No. 1840;

bindungen überzuführen und außerdem einen gleichmäßigen Wasserstoffstrom zu erzeugen. Die kleine seitliche Öffnung in der Entwicklungsröhre gestattet den ungehinderten Austritt des Wasserstoffgases, auch wenn sich Wassertropfen in der Röhre angesammelt haben, die dann unten abfließen können.

*Zur Ausführung der Gutzeitschen Arsenprobe* wurde von F. Harvey<sup>1</sup> eine einfache bereits früher von Gallenkamp vorgeschlagene Einrichtung empfohlen.

*Zum Nachweis sehr kleiner Arsenmengen* bediente sich E. Dowzard<sup>2</sup> eines kleinen Apparates, dessen oberer eingeschliffener Teil Glasperlen enthält, die mit Bleiacetat- oder Kupferchlorürlösung befeuchtet werden. Auf die Öffnung des Stopfens wird das mit Quecksilberchloridlösung befeuchtete und dann getrocknete Filterpapier gelegt. Im unteren Teil wird, wie üblich, aus chemisch reinem Zink und Salzsäure Wasserstoff entwickelt, nach Beigabe der zu untersuchenden Substanz.

*Zum Nachweis von Arsen und dessen Trennung von Antimon* läßt sich nach Duparc<sup>3</sup> die Flüchtigkeit des Arsens mit Methylalkoholdämpfen heranziehen. Läßt man in der Kälte Luft über Methylalkohol, welcher Arsen in Form von arseniger Säure enthält, streichen, und zwar ohne daß man die Luft durch die Flüssigkeit führt, so wird das Arsen vollständig durch den Luftstrom weggenommen. Wird letzterer dann in kaustische Sodalösung eingeführt, so kann das Arsen darin bestimmt werden. Die gleichen Versuche mit Antimon-, Phosphor-, Blei-, Zink- und Wismutverbindungen zeigten, daß diese Körper mit Methylalkohol nicht verflüchtigt werden. Es gelang, nach dieser Arbeitsmethode Spuren Antimon von Arsen oder umgekehrt von einander zu trennen. Diese Methode, die für Arsen quantitativ zu sein scheint, wird vom Verf. weiter ausgearbeitet werden.

*Reines Arsenstrijodid* erhält man nach Cowley und Catford<sup>4</sup> auf folgende Weise: Man verarbeitet 10 T. gepulvertes reines Arsen mit 51 T. reinem Jod mit wenig Wasser zu einer Paste, gibt dann soviel Wasser zu, daß im ganzen 200 T. verbraucht werden, und erhitzt das Ganze, ohne umzurühren, auf mäßig erwärmtem Wasserbade etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde lang. Dann wird schnell unter fortwährendem Rühren zur Trockne eingedampft. Dabei vollzieht sich die Umsetzung nach der Gleichung:  $3\text{H}_2\text{O} + 2\text{As} + 6\text{J} = \text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{HJ} = 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{AsJ}_3$ . Das Jod bildet, wenn nicht gerührt wird, zuerst eine tief rote Schicht unter dem Wasser, welche letzteres den gebildeten Jodwasserstoff vor den Einflüssen der atmosphärischen Luft schützt. Würde man vorzeitig rühren oder zu stark erhitzen, so stiege das Jod an die Oberfläche und könnte sich dann mit dem Arsen nicht verbinden. Anderseits darf man die Komponenten auch nicht länger als angegeben aufeinander

1. Chem. and Drugg. 1905, No. 1805; Pharm. Ztg. 1905, 188, Abbild.

2. D. Mech.-Ztg. 1905, No. 15; d. Pharm. Ztg. 1905, 693, Abbild.

3. Chem.-Ztg. 1905, 502.

4. Arb. d. British. Pharmac. Conference; d. Pharm. Ztg. 1905, 704.

einwirken lassen, da sich sonst Arsentrioxyd absetzen und der gebildete Jodwasserstoff oxydiert werden würde. Das dabei wieder frei werdende Jod könnte sich dann aber beim Eindampfen zur Trockne nicht mehr mit der inzwischen gebildeten arsenigen Säure verbinden und beide würden als Verunreinigungen in dem fertigen Präparate vorhanden sein.

### Antimon.

*Die quantitative Bestimmung des Antimons als Trisulfid und die Trennung des Antimons von Zinn;* von G. Vortmann und A. Metzl<sup>1</sup>. Die Umständlichkeit der Trisulfidmethode wird behoben, wenn man die Fällung des Antimons mit Schwefelwasserstoff aus stark salzsaurer Lösung vornimmt; man erhält dann die kristallinische Form des Antimontrisulfids, welche nur sehr wenig Schwefel beigemischt enthält. Eine neue Wägungsform des Antimons stellt das Pentoxyd  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  dar, erhalten durch Glühen des Sulfids mit Ferrinitrat; dadurch werden alle Apparate zur Entfernung des Schwefels entbehrlich, ebenso der Gooch-Tiegel. Eine vollständige Trennung von Antimon und Zinn in einmaliger Operation wird erzielt, wenn man die Fällung bei Gegenwart von Phosphorsäure vornimmt. Das Zinn bleibt in Lösung, das Antimon wird als schwarzes kristallinisches Sulfid gefällt.

### Wismut.

*Wismuttetroxyd* stellten Hauser und Vanino<sup>2</sup> dar durch Einwirkung einer alkalischen Ferricyankaliumlösung auf Wismutoxyd. Es ist zu bemerken, daß nicht das freie Tetroxyd, sondern Verbindungen desselben mit Kali bezw. Wasser entstehen. Die Reaktion läßt sich wiedergeben durch die Gleichung:  $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 2\text{KOH} = \text{Bi}_2\text{O}_4 + 2\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{H}_2\text{O}$ . Um aus den kalihaltigen Produkten das Wismuttetroxyd zu erhalten, müssen sie mit 10–15%iger Salpetersäure gekocht werden. Bei 100° getrocknet entspricht das so erhaltene Präparat der Formel  $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , bei Zimmertemperatur getrocknet der Formel  $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Das zweite Molekül Wasser entweicht erst bei 160–170° vollständig. Es hinterbleibt dann  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  als braunes Pulver. Das Wismuttetroxydhydrat  $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  hat den Charakter einer schwachen Säure. Mit starken Sauerstoffsäuren erhitzt, löst es sich unter Entwicklung von Sauerstoff zu Wismuttrioxydsalz.

*Zur quantitativen Bestimmung des Wismuts* sind eine größere Anzahl von Methoden bekannt, die aber alle nach den Untersuchungen von Balavoine<sup>3</sup> sehr mit Vorsicht angewendet werden müssen. Die Fällung mit Ammoniumkarbonat ist nur dann quantitativ, wenn durch längeres Kochen der Überschuß des Fällungsmittels verjagt wird und keine größeren Mengen anderer Salze vorhanden sind. Bei der Abscheidung als basisches Nitrat muß durch

1. Ztschr. f. analyt. Chem. 1905, 525.  
1904, 881.

3. Chem.-Ztg. 1905, 383.

2. Ztschr. f. anorg. Chem.

wiederholtes Eindampfen und Aufnehmen mit heißem Wasser die gebildete freie Salpetersäure entfernt werden. Bei Gegenwart von Sulfaten wird das Resultat durch die Möglichkeit, daß sich basisches Sulfat mit niederschlägt, unsicher. Die Fällung als basisches Chlorid ist durchaus unsicher, da je nach der Menge der sonst noch vorhandenen Salze die Fällung mehr oder weniger unvollständig ist. Die Schwefelverbindung ist zur Wägung ebenfalls nicht geeignet, da sie unter Umständen sauerstoffhaltig sein kann. Die Fällung als Chromat ist unbrauchbar, da die entstehende Verbindung sehr komplex ist und beim Auswaschen Chromsäure abgibt. Ebenso steht es mit der von Carnot empfohlenen Fällung als Hyposulfid, da sich gleichzeitig  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  bildet. Als Arseniat kann Wismut nur in Abwesenheit von Salzsäure bestimmt werden. Sehr gute Resultate dagegen ergibt die Fällung durch Reduktion mit Formaldehyd, die quantitativ verläuft; nur oxydiert sich der fein verteilte Metallniederschlag leicht beim Trocknen an der Luft. Als beste aller geprüften Methoden ergab sich die elektrolytische Fällung in Form von Wismutamalgam, die aber wieder den Nachteil hat, daß ein kleiner Fehler in der Mengenbestimmung des Quecksilbers bei dem großen notwendigen Überschusse das Resultat vollständig verändert. Für die Trennung von Wismut und Blei ist die Schwefelsäuremethode die beste, wenn auch leicht etwas basisches Wismutsulfat mit ausfällt.

*Über quantitative Wismutbestimmungen;* von Stachler und Scharfenberg<sup>1</sup>. Von den quantitativen Bestimmungsmethoden gibt die als  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  die besten Resultate, sie ist aber nicht brauchbar bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure, da in diesem Falle basisches Salz ausgefällt wird und die Resultate zu hoch ausfallen. Wie Verff. fanden, kann das Wismut durch Natriumphosphat auch bei Gegenwart von Salzsäure quantitativ als Phosphat gefällt, im Gooch-Tiegel ausgewaschen, getrocknet, 5–10 Minuten über einem Bunsenbrenner geglüht und als  $\text{BiPO}_4$  gewogen werden. Bei der *Trennung von Wismut und Kupfer* wird das Wismut als Phosphat gefällt, dann aus dem Filtrat das Kupfer als Cuprisulfid  $\text{CuS}$  abgeschieden und als Cuprosulfid  $\text{Cu}_2\text{S}$  gewogen. — Zur *Trennung von Wismut und Quecksilber* wird ersteres als Phosphat gefällt, das Filtrat mit Salzsäure und dann mit überschüssigem Ammoniak versetzt und zum Sieden erhitzt. Aus dieser heißen Lösung wird durch Schwefelwasserstoff das Quecksilber als Sulfid vollkommen frei von überschüssigem Schwefel gefällt.

Gleichzeitig berichtete auch H. Salkowski<sup>2</sup> über die *quantitative Wismutbestimmung* in der Form des Phosphats. Er wies auch darauf hin, daß die fast völlige Unlöslichkeit des  $\text{BiPO}_4$  in schwacher Salpetersäure es auch sehr geeignet zum qualitativen Nachweis des Wismuts macht.

*Die Gegenwart von Ammoniumverbindungen in Bismutum subnitricum*, welche nach dem D. A.-B. IV durch Erwärmen mit

1. Ber. d. D. chem. Ges. 1905, 3862.

2. Ebenda 8943.

Natronlauge festzustellen ist, ermittelt man nach E. Crouzel<sup>1</sup> noch bequemer durch einfaches Zusammenreiben des Wismutsubnitrats mit *Magnesia usta*. Waren Ammoniumverbindungen vorhanden, so entwickelt die Mischung Ammoniak.

*Über den Nachweis von Tellur in Wismutsubnitrat*; von Bonz und Sohn<sup>2</sup>. Die Prüfung des Wismutsubnitrats mittels Zinnchlorürlösung, wie solche vom D. A.-B. IV vorgeschrieben ist, weist nicht nur das gesuchte Arsen, sondern auch das Tellur nach, welches das Wismut in sehr häufigen Fällen begleitet. Es wird durch Zinnchlorür in Form einer schwarzen Abscheidung gefällt, die je nach ihrer Menge der gelben Probestlüssigkeit eine grünlich-schwärzliche bis schwarze Färbung gibt. Eine von einer Schweizer Firma zur Begutachtung übersandte Probe Wismutsubnitrat schied bei vorstehender Prüfung so viel Tellur ab, daß sich an der Wandung des Glaszylinders ein schwärzlicher Belag dieses Metalles bildete. Bei der Prüfung des Präparates nach der Schweizerischen Pharmakopöe wurde kein Tellur gefunden. Obgleich Tellurwasserstoff theoretisch auf Silbernitrat einwirken und auf mit solchem angefeuchteten Filtrierpapier Flecken von Tellur bezw. Tellursilber bewirken sollte, so scheint es das in Verdünnung mit Wasserstoffgas nicht energisch genug zu tun.

### Bor.

*Apparat zum Nachweis der Borsäure* nach O. v. Spindler<sup>3</sup>. Dieser Apparat gestattet die vom Verf. empfohlene Anwendung von Leuchtgas zur Borsäurebestimmung. Der Apparat besteht aus einem zylindrischen Glasgefäß mit Gas-Zu- und Ableitungsrohr; das Zuleitungsrohr geht bis fast auf den Boden des Glasgefäßes, das Ableitungsrohr sitzt auf der Brust desselben auf, besitzt eine eingblasene Kugel zur Ansammlung mitgerissener Flüssigkeitsteilchen und ist gegen das Ende hin verdickt, um alsdann in eine feine Spitze auszumünden. Der auf das zylindrische Glasgefäß aufgeschliffene Deckel trägt einen Küvettenhahn und Trichter. Ein Porzellan-Brennerrohr, auf der Verdickung des Gasableitungsrohres aufsitzend, vervollständigt das Ganze. Man bringt in die zylindrische Flasche etwa 50 ccm mindestens 98%ig. Methylalkohol (spez. Gew. 0,8000—0,8020), verbindet das Gaszuleitungsrohr mit dem Gummischlauch der Gasleitung, nachdem man den Deckel und das Porzellanrohr aufgesetzt hat, und läßt das Gas kurze Zeit durch das Gefäß strömen, um die Luft aus demselben zu verdrängen, ehe man es an dem Brennerrohr anzündet. Man beobachtet nun die Flamme und reguliert, wenn nötig, Gas- und Luftzufuhr so, daß eine ruhig brennende (sogen. farblose) Flamme erzielt wird. Nun wird die mit wenigen Tropfen verdünnter (1 + 4)

1. Rép. de Pharm. 1905, No. 8; d. Pharm. Ztg. 1905, 750. 2. Schweiz. Wechschr. f. Chem. u. Pharm. 1905, 197. 2. Ztschr. f. Unters. d. Nahrungsmittel 1905, 478; d. Pharm. Ztg. 1905, 941, Abbild.

Schwefelsäure leicht angesäuerte Substanz in den Trichter des Kuvettenhahnes gegeben, eventl. zusammen mit etwas Methylalkohol, und durch Drehen des Hahnes in das untere Gefäß befördert. Ist Borsäure zugegen, so wird die Flamme nach einigen Sekunden die charakteristische grüne Färbung zeigen. Bedeutend empfindlicher wird die Reaktion, wenn man das Gefäß in ein Wasserbad von etwa 65° stellt. Die kleinsten Spuren Borsäure erzeugen alsdann eine scharf sichtbare grüne Flamme. Die Beobachtung findet am besten in einem dunklen Zimmer oder gegen schwarzes Glanzpapier statt. Der Apparat ist von der Firma Auer & Cie. in Zürich zu beziehen.

*Zur quantitativen Bestimmung der Borsäure* gab O. v. Spindler<sup>1</sup> folgende Methode: Die Substanz wird unter Zusatz von überschüssigem Kalkwasser eingetrocknet und sorgsam verascht, die Asche mit einem möglichst geringen Überschuß von Salzsäure gelöst und in einen Rundkolben gespült, wo die Flüssigkeit mit Natronlauge deutlich alkalisch gemacht wird. Unter Zusatz von Helianthin als Indikator wird soviel Phosphorsäure tropfenweise zugefügt, daß deutliche Rottärbung eintritt. Der Kolben wird mit einem doppelt durchbohrten Stopfen versehen, dessen eine Bohrung einen Destillationsaufsatz, wie für Kjeldahl-Destillationen, und dessen andere Bohrung einen Tropftrichter enthält, durch den Methylalkohol zugesetzt werden kann. Die wässrige Flüssigkeit wird so weit als möglich zur Trockne abdestilliert und dann in Mengen von je 10 ccm wasserfreier Methylalkohol zugesetzt und jedesmal abdestilliert, bis ein am Kühler entnommener Tropfen, an der Flamme entzündet, nicht mehr grün brennt. Dann werden noch ein- oder zweimal 10 ccm Methylalkohol überdestilliert, das ganze Destillat mit einem großen Überschuß von  $\frac{1}{10}$  N-Natronlauge versetzt, der Methylalkohol abdestilliert und die Flüssigkeit auf ein Volumen von 20 bis 30 ccm gebracht. Nach dem Abkühlen wird die gleiche Menge neutralen Glycerins zugesetzt und der Überschuß der Lauge mit  $\frac{1}{10}$  N-Schwefelsäure zurücktitriert. Gelingt es bei der Entfernung des Wassers vor der Destillation mit Methylalkohol nicht, bis zur Trockne einzudampfen, so muß man, um zu starkes Stoßen und Zurückbleiben von Wasser zu verhindern, anfangs ein- bis zweimal 30–40 ccm Methylalkohol auf einmal zusetzen und abdestillieren.

*Über die Perborate;* von J. Bruhat und H. Dubois<sup>2</sup>. Bringt man überschüssiges Perborat mit Wasser in Berührung, so wird, wenn die Flüssigkeit neutral oder alkalisch ist, nur der gelöste Anteil zersetzt, während der ungelöst gebliebene Überschuß gewöhnlich nicht angegriffen wird. Wird dieser Masse jedoch Mangansuperoxyd zugesetzt oder wird sie mit gewissen organischen Substanzen, insbesondere mit löslichen, katalytisch wirkenden Fermenten in Berührung gebracht, so tritt Zersetzung des gesamten Perborats, des gelösten, wie des ungelösten Anteils ein. Konz. kalte Schwefel-

1. Chem.-Ztg. 1905, 582.

2. Compt. rendus 140, 506–9.



säure bildet mit den Perboraten sehr konz. Wasserstoffsuperoxyd, welches sich spontan unter Entwicklung von Ozon zersetzt. Aus Jodkalium machen die Perborate Jod frei, mit Chromsäuregemisch bilden sie Perchromsäure, mit Molybdänsäure gelbe Permolybdate. Schwefelsäure Lösungen der Titansäure und des Natriumvanadats werden durch die Perborate intensiv blutrot gefärbt, wobei die letztere Lösung häufig Ozon entwickelt. Urandioxyd geht in das sehr beständige gelbe Uranylperborat,  $\text{BO}_4\text{U}$ , über. Oxydulverbindungen werden durch die Perborate zur höheren Oxydationsstufe oxydiert. Nickelsalze bilden grün gefärbte basische Perborate, Ca-, Mg-, Sr-, Ba- und Zn-Salze weiße, schwerlösliche Perborate von wechselnder Zusammensetzung. Auf Zusatz von Alkohol zu einer Lösung von Kaliumdiborat in Wasserstoffsuperoxydlösung fällt Kaliumdiperborat,  $\text{B}_2\text{O}_5\text{K} + 2\text{H}_2\text{O}$ , aus, welches über Phosphorpentoxyd 1 Mol. Kristallwasser verliert. Ammoniak bildet mehrere Perborate, u. a. das Salz  $\text{NH}_4\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Das korrespondierende Natriumperborat,  $\text{NaBO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ , läßt sich auf dreierlei Weise darstellen; durch Elektrolyse einer Natriumorthoboratlösung, durch Fällen einer solchen Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd oder aber durch Sättigen einer Borsäurelösung mit der entsprechenden Menge Natriumsuperoxyd. Dieses Natriumperborat verliert bei vorsichtigem Trocknen nach einander 1, 2 und 3 Mol. Wasser und wird über Phosphorpentoxyd schließlich völlig wasserfrei. Das sehr beständige Monohydrat,  $\text{NaBO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , löst sich in 40 Teilen reinen Wassers von  $20^\circ$ , leichter in borsäure-, weinsäure- oder zitronensäurehaltigem Wasser, noch leichter in Glycerin. Diese Lösungen verhalten sich wie ein Gemisch von 66% Orthoborat und 34% Wasserstoffsuperoxyd.

*Über die Darstellung von Natriumperborat;* von P. G. Melikoff und L. B. Pissarschewsky<sup>1</sup>. 100 g Borax werden in 900 ccm Natronlauge gelöst, in denen 28,5 g Natr. hydr. dep. enthalten sind, und alsdann 125 ccm 30% Wasserstoffsuperoxyd unter beständigem Rühren hinzugefügt. Es entsteht ein kristallinischer Niederschlag von der Zusammensetzung  $\text{NaBO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Natriumperborat kann in trockenem Zustande unbegrenzte Zeit ohne Veränderung aufbewahrt werden, ist in Wasser löslich (bei  $17^\circ \text{C}$ . werden 1,17% gelöst), wobei es sich z. T. unter Entwicklung von Wasserstoffsuperoxyd zersetzt. Bei  $50^\circ \text{C}$ . geschieht die Zersetzung plötzlich und stürmisch. Bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure spaltet sich Wasserstoffsuperoxyd ab, während starke Schwefelsäure eine Zersetzung des Perborates unter Entwicklung von stark ozonisiertem Sauerstoff bedingt.

Natriumperborat wird nach einem amerikanischen Patente (Otto Liebknecht in Frankfurt a. M., übertragen auf Roeßler & Haßlacher Chemical Co. in New York) in der Weise hergestellt, daß man molekulare Mengen von Natriumperoxyd bei Gegenwart von Wasser auf Borsäure und eine äquivalente Menge

1. Russkij Wratsch IV 1.; d. Biochem. Centralbl. 1905, 707.

einer anderen Säure (Schwefelsäure), die ein leicht lösliches Alkalisalz bildet, einwirken läßt, das Gemisch abkühlt und dann das ausgefallte Perborat von der Flüssigkeit trennt<sup>1</sup>.

*Das Natriumperborat* empfiehlt Robin<sup>2</sup> zur Anwendung anstelle des Wasserstoffperoxyds, da es nicht wie dieses sauer, sondern schwach alkalisch reagiert und durch einfaches Lösen in Wasser eine Lösung erzielt wird, die die Eigenschaften des Wasserstoffperoxyds und einer Boraxlösung in sich vereinigt. Außer in Lösung kann das Natriumperborat auch als Pulver angewandt werden. Es soll in seinen antiseptischen Eigenschaften dem Sublimat überlegen sein und vor den meisten Desinfektionsmitteln noch die Geruchlosigkeit, Ungiftigkeit und das Fehlen jeder Ätzwirkung voraus haben. Es wird daher von Robin sowohl innerlich und äußerlich als Arzneimittel wie auch als hygienisches Toilettemittel u. s. w. empfohlen.

### Kohlenstoff.

*Bei der Bestimmung des Luftgehaltes flüssiger Kohlensäure* ist es nach O. Wentzki<sup>3</sup> nicht ohne Einfluß, unter welchen äußeren Verhältnissen die Probenahme vor sich geht. Unter 22° C. befindet sich in einer normal gefüllten Flasche neben flüssiger noch gasförmige Kohlensäure und letztere besitzt dann einen wesentlich größeren Luftgehalt wie der flüssige Teil. Nimmt man in solchem Falle die Probe aus der aufrecht stehenden Flasche, so erhält man zu hohe Werte, aus der umgekehrten Flasche zu niedrige Werte für den Luftgehalt. Über 25° C. enthalten normal gefüllte Flaschen nur flüssige Kohlensäure und man erhält dann bei der ersten Probe Durchschnittswerte. Verf. weist dann auf einen Trick hin, den Kohlensäurefabriken bei Füllung von Probenflaschen ausüben. Man kann nämlich durch mehrfaches teilweises Ablassen und Nachfüllen den Luftgehalt fast völlig entfernen. Der untersuchende Chemiker sollte also auch die Probenahme überwachen. Zur Mineralwasserfabrikation muß die Kohlensäure möglichst luftfrei sein und zwar hält Verf. einen Gehalt von 1% Luft schon nicht mehr für zulässig, da dadurch das Wasser noch wesentlich beeinflusst wird.

*Über neue künstliche Kohlensäurebäder.* A. Zucker<sup>4</sup> bedient sich an Stelle der bisher üblichen Säuren in Anlehnung an die Methode der Formicabäder zum Freimachen der Kohlensäure einer Mischung aus Essigsäure, Milchsäure und Ameisensäure. Daneben sucht er die Wirkung der im Handel befindlichen Bäder dadurch zu übertreffen, daß er die Kohlensäure in feinsten Verteilung, d. h. in Form unzähliger kleiner Gasperlen auf die Haut einwirken läßt. Er erreicht dies durch eine besondere Verpackung des Alkali-

1. Pharm. Centralh. 1905, 464. 2. Schweiz. Wochenschr. f. Chem. und Pharm. 1905, 70; d. Pharm. Centralh. 1905, 415. 3. Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1904, 885. 4. Pharm. Centralh. 1905, 5.

karbonats, worüber Näheres bisher jedoch nicht mitgeteilt worden ist. Derartige Kohlensäurebäder liefert die Firma Max Elb in Dresden.

*Über Selbstentzündung von Schwefelkohlenstoff* berichtete C. Pape<sup>1</sup>. Verf. berichtete über Entzündung des Schwefelkohlenstoffs beim Einfüllen in einen Glasballon unter Verwendung eines Metalltrichters sowie bei Einfüllung in ein eisernes Gefäß. Die Entzündung ist nach Verf.s Ansicht nur auf Reibungselektrizität zurückzuführen und läßt er daher beim Umfüllen leicht brennbarer Flüssigkeiten grundsätzlich nur Glastrichter anwenden.

### Silicium.

*Die Bestimmung des Siliciums im Eisen* führte J. Thill<sup>2</sup> folgendermaßen aus. 1–2 g Eisen (je nach dem Gehalt an Si) werden in ein 400–500 ccm haltendes Becherglas abgewogen. Dasselbe wird mit einem Uhrglase bedeckt und mit 50–70 ccm von folgender Lösung versetzt: 1 l konzent. Schwefelsäure wird mit 1 l Wasser verdünnt, nach dem Erkalten 1 l Salpetersäure vom spez. Gew. 1,40 und eine Lösung von 240 g Chlorammonium in 1 l Wasser hinzugefügt und alles vorsichtig gemischt und auf dem Drahtnetze bis zum Erscheinen der Schwefelsäuredämpfe eingedampft. Nach dem Erkalten werden etwa 100 ccm Wasser zugesetzt und erwärmt bis zur vollständigen Lösung der Sulfate. Hierauf wird filtriert und der Rückstand zuerst mit heißem Wasser, dann mit etwa 10 ccm erwärmter verdünnter Salzsäure und schließlich wieder mit heißem Wasser vollständig ausgewaschen. Filter nebst Niederschlag werden verkohlt, geglüht und gewogen.

*Über das Verhalten der Kieselfluorwasserstoffsäure zu einigen Reagentien*; von A. Gawalowski<sup>3</sup>. Kieselfluorwasserstoffsäure in wässriger Lösung (spez. Gew. 1,06) gibt mit 10 %ig. Lösungen von Schwefelsäure, gelbem und rotem Kaliumchromat und Chromsäure sowie mit 20 %ig. Salzsäure charakteristische Reaktionen.

## b. Metalle und deren anorganische Verbindungen.

### Natrium, Kalium, Ammonium, Lithium.

*Die Bildung der Schwefelverbindungen der Alkalien* geht nach Versuchen von Pomeranz<sup>4</sup> analog derjenigen der Chlorverbindungen vor sich. Wenn man Schwefel auf Alkalilauge einwirken läßt, so finden folgende Umsetzungen statt:  $4\text{NaOH} + 2\text{S} = \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ , bzw.  $3\text{NaOH} + 2\text{S} = \text{Na}_2\text{S} +$

1. Chem.-Ztg. 1904, 1201.

2. Ztschr. analyt. Chem. 1904, 43, 552.

3. Ztschr. f. anal. Chem. 1905. No. 8 u. 4.

4. Ztschr. f. Farbenchemie 1905, 392.

$\text{NaHSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Es bildet sich also zu Anfang, d. h. bei mäßiger Einwirkung des Schwefels, Hydrosulfit. Durch weitere Einwirkung des Schwefels auf die primären Reaktionsprodukte bilden sich dann Thiosulfat und Pentasulfid.

*Zur titrimetrischen Bestimmung von Natronhydrat neben Natriumkarbonat;* von K. Novotny<sup>1</sup>. Das Verfahren von Cl. Winkler, in einer Hälfte der Lösung die gesamte Alkalität mit einer starken Mineralsäure und Methylorange, in der anderen nach Zusatz von Chlorbaryum die freie Lauge mit Oxalsäure und Phenolphthalein zu bestimmen, leidet, wie Verf. fand, an dem theoretischen Fehler, daß das ausgefällte Baryumkarbonat nicht vollkommen unlöslich ist und daher unter Umständen ebenfalls Oxalsäure verbraucht. Drückt man dagegen durch reichlichen Zusatz von Chlorbaryum die Löslichkeit des Karbonats stark herab, so wird diese Ungenauigkeit vermieden. Dann kann auch zweckmäßig mit Salzsäure an Stelle der Oxalsäure titriert werden, wodurch die Bildung von schwer löslichem Baryumoxalat verhütet wird.

*Über die Natur der farbigen Steinsalze;* von E. Pieszczyk<sup>2</sup> sowie von H. Kühn<sup>3</sup>.

*Die Kristallisation von Jodnatrium aus Alkoholen.* M. Loeb<sup>4</sup> fand ganz zufällig, daß Jodnatrium in absolutem Methylalkohol sehr löslich ist und daraus durch Zusatz eines beträchtlichen Volumens absoluten Äthers nicht gefällt wird, nasser Äther veranlaßt dagegen sofortige Trennung. Beim Abkühlen einer warmen Lösung scheiden sich ziemlich große, plattenförmige Kristalle aus, eine bei Zimmertemperatur gesättigte, unter 0° abgekühlte Lösung wird gänzlich durchsetzt mit glänzenden weißen, verfilzten Nadeln. Obwohl äußerlich deutlich verschieden, sind diese zwei Kristallarten doch in ihrer Zusammensetzung gleich. Das Jod wurde nach Volhard bestimmt, der Methylalkohol durch Erhitzen im Luftstrom und Absorption der Dämpfe in Schwefelsäure. Die Resultate stimmten sehr nahe mit der Formel  $\text{NaJ} \cdot 3\text{CH}_4\text{O}$  überein. Jodkalium, welches ziemlich löslich in Alkohol ist, kristallisiert frei von diesem, und dies scheint ein ganz charakteristischer Unterschied zwischen den zwei Salzen zu sein. Jodnatrium kristallisiert aus Äthylalkohol unter Bildung eines Additionsproduktes, obwohl nicht ganz so leicht wie aus Methylalkohol.  $\text{NaJ} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  scheint die Formel für das Additionsprodukt mit Äthylalkohol zu sein. Normalpropylalkohol löste nahezu ein Drittel seines Gewichtes Jodnatrium; bei niedriger Temperatur verdampft, schieden sich Kristalle ab, welche die Formel  $5\text{NaJ} \cdot 3\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$  zu haben scheinen. Scheinbar nimmt das Molekularverhältnis von addiertem Alkohol mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt ab.

*Arsenhaltiges Natriumphosphat* ist nach Ed. Bonjéans<sup>5</sup> An-

1. Ztschr. f. Elektrochem. 1905, 453. 2. Pharm. Ztg. 1905, 929.  
3. Ebenda 951. 4. Journ. Am. Chem. Soc. Vol. XXVII, 1905, 1019/20;  
d. Pharm. Ztg. 1905, 781. 5. Rev. intern. falsif. 17. 171; d. Chem.  
Centralbl. 1905, I, 1274.

gaben im (französischen) Handel nichts Seltenes. Von 100 Proben zu pharmazeutischen Zwecken verwendeten Natriumphosphats waren 16 vollkommen arsenfrei. Bei den übrigen Proben schwankte der Arsengehalt zwischen 1 und 52 mg in 100 g Substanz. An Stelle der ziemlich scharfen Prüfungsart des D. A.-B IV erhitze Verf. 5 g Natriumphosphat mit 10 g Schwefelsäure bis zum Auftreten weißer Nebel, gab nach dem Erkalten 10 ccm Wasser hinzu, kochte auf und prüfte die erkaltete Flüssigkeit im Marshschen Apparat.

*Über Natrium arsenicum;* von C. Wulff<sup>1</sup>. Verf. erörterte eingehend die Darstellung und die Eigenschaften des Dinatriumarseniats. Zur Darstellung des Salzes  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  kann man ein Gemisch von 100 Teilen Arsentrioxyd, 85 Teilen Natriumnitrat und 55 Teilen Natriumkarbonat in einem bedeckten Tiegel langsam bis zur Rotglut erhitzen, die Schmelze in 350 Teilen Wasser lösen und das Salz auskristallisieren lassen, oder man kann 30 g Arsentrioxyd zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, später in der Wärme mit 35 g Salpetersäure (1,4) behandeln, bis Lösung erfolgt ist, diese einmal aufkochen und die Flüssigkeit zur Trockne verdampfen, den Rückstand in ca. 70 g warmen Wassers lösen und nach Zusatz von Natriumkarbonat bis zur schwach alkalischen Reaktion kristallisieren lassen. Die Kristallisation erfolgt am besten zwischen 15 und 20°. Das Natriumarseniat ist völlig beständig. Die Bestimmung des Arsengehaltes erfolgt am besten mittels Titration mit  $\frac{1}{10}$  N-Jodlösung, nachdem man vorher die Arsensäure mittels schwefliger Säure reduziert hat.

*Eine einfache Wertbestimmung des Natrium bicarbonicum* gründet Casamada<sup>2</sup> auf das Verhalten des Bikarbonats und Karbonats verschiedenen Indikatoren gegenüber. Er titriert mit Salzsäure, wobei die Zersetzung folgenderweise stattfindet:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} = \text{NaHCO}_3 + \text{ClNa}$ ,  $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{ClNa}$ . Man löst 1—2 g des Salzes ohne Erwärmen und ohne Umschütteln in 50—100 ccm Wasser, gibt 3 Tropfen Phenolphthaleinlösung zu und titriert mit Normalsalzsäure bis zum Verschwinden der roten Farbe. Darauf wird Methylorange (drei Tropfen) zugegeben und weiter titriert, bis die Flüssigkeit bleibende Rosafärbung zeigt. Die bei der ersten Titration verbrauchte Säure gibt, mit 2 multipliziert, die Menge des vorhanden gewesenen Karbonats an. Zieht man diese von der Gesamtmenge der verbrauchten Salzsäure ab, so ergibt sich die Menge des vorhanden gewesenen Bikarbonats. Je 1 ccm Normalsalzsäure entspricht dabei 0,053 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 0,084 g  $\text{NaHCO}_3$ .

*Zur Analyse des Natronwasserglases* empfiehlt P. Heermann<sup>3</sup> folgende Methoden: 15—20 g Wasserglas werden mit destilliertem

1. Apoth.-Ztg. 1905, 1025.  
Pharm. Ztg. 1905, 750.

2. Rép. de Pharm. 1905, No. 8; d.  
3. Chem.-Ztg. 1904, 879; d. Pharm. Centrallh.

1905, 86.

Wasser zu 500 ccm gelöst, wobei die Lösung absolut klar sein soll und auch bei mehrtägigem Stehen nichts absetzen soll. Zur Bestimmung des gebundenen und freien Alkali werden 100 ccm der Lösung mit Normal- oder  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salz- oder Schwefelsäure und Methylorange titriert. 1 ccm Normalsäure = 0,031 g  $\text{Na}_2\text{O}$  bezw. 0,04 g NaOH. Weitere 100 ccm der Lösung werden in der Platinschale mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft, mehrmals mit Salzsäure befeuchtet und eingedampft, dann  $1\frac{1}{2}$ –2 Stunden bei  $120^\circ \text{C}$ . getrocknet mit warmer verdünnter Salzsäure aufgenommen, der Rückstand abfiltriert, gut ausgewaschen, getrocknet, stark gegläht und gewogen. Man erhält so den Gehalt an Kieselsäure. Als Probe auf die Reinheit kann man sie noch mit Flußsäure und Schwefelsäure behandeln und einen etwaigen Rückstand abziehen. Das Filtrat von der Kieselsäure wird mit Ammoniak, kohlensaurem Ammon und oxalsaurem Ammon versetzt, auf dem Wasserbade erwärmt, 24 Stunden stehen gelassen, filtriert, eingedampft, die Ammoniumsalze durch Glühen verjagt, bis zum konstanten Gewicht gegläht und gewogen. Der Rückstand wird von den vorhandenen Neutralsalzen, Chlornatrium u. ä. gebildet. Diese können auf  $\text{Na}_2\text{O}$  umgerechnet und dem gebundenen freien Alkali als Gesamtalkali hinzuaddiert werden. Das freie Alkali wurde bisher nach der Differenzmethode berechnet aus dem Kieselsäuregehalte und dem des gebundenen Alkalis, wobei ein mehr oder weniger willkürlich angenommenes festes Verhältnis von Kieselsäure zu Alkali zu Grunde gelegt wurde. Diese ist aber vollständig zu verwerfen, weil das genannte Verhältnis ein sehr schwankendes sein kann, mithin die erhaltenen Resultate ganz willkürliche sind. Zur Bestimmung des freien Alkali gibt es nach den Versuchen des Verf. zwei Methoden: Entweder man fällt das Wasserglas mit konzentrierter Kochsalzlösung und Alkohol, 10 g Wasserglas mit 100 ccm konzentrierter Kochsalzlösung und Alkohol auf 200 ccm aufgefüllt, und titriert einen gewissen Teil (100 ccm) des Filtrates, oder zweitens man verdünnt 10 g Wasserglas mit etwa 100 ccm destilliertem Wasser und setzt der Lösung mindestens 10 g Baryumchlorid, in etwa 100 ccm Wasser gelöst, unter fortwährendem Schütteln und in dünnem Strahle hinzu. Die Mischung wird auf 250 ccm aufgefüllt, gut durchgeschüttelt und sofort durch ein trockenes Filter filtriert. Nach Verwerfung der ersten 20–30 ccm werden 100 ccm des Filtrates mit Phenolphthalein und  $\frac{1}{10}$  Normal-säure titriert. Bei dieser zweiten Methode muß der Löslichkeit des Baryumsilikates wegen in der Kälte, in möglichst geringem Volumen und mit einem beträchtlichen Überschuße des Fällungsmittels gearbeitet werden. Obgleich viele meinen, ein Gehalt an freiem Alkali komme in Wasserglas nicht vor, weil das Verhältnis von Kieselsäure und Alkali, dem Tri- und Tetrasilikat entspräche, ist dies doch der Fall, weil die Kieselsäure außerordentliche Trägheit der Acidität besitzt, sodaß Lösungen existieren, in denen freie gallertartige Kieselsäure neben freiem Ätznatron existiert.

Für die Analyse des Natronwasserglases sind nach E. Jordis<sup>1</sup> einige theoretische Punkte von Wichtigkeit, die die Unklarheiten und verschiedenen Resultate beiderartiger Analysen erklären können. Man muß dabei den im Schmelzfluß erzeugten Körper von seiner wässerigen Lösung, dem flüssigen technischen Wasserglase, unterscheiden. Im Schmelzflusse enthalten alle Erzeugnisse, die auf  $1\text{SiO}_2$  nicht mehr als  $2\text{Na}$  enthalten, sicher kein freies Alkali, weil bei den hohen Schmelztemperaturen die Kieselsäure eine starke Säure ist. Dagegen enthält jede Wasserglaslösung freies Alkali, da Kieselsäure in wässriger Lösung eine der schwächsten Säuren ist. Ebenso wie die Karbonate alkalisch reagieren und ihre Lösungen freie  $\text{Na}^-$  und  $\text{OH}^-$ -Ionen enthalten, verhalten sich die Wassergläser und es ist demnach unmöglich, ätznatronfreie Wasserglaslösungen herzustellen. Allerdings besteht die Möglichkeit, das freie Alkali unter besonderen Umständen durch Säure abzustumpfen, ohne daß Kieselsäure ausfällt. Hiernach kann die Analyse des Wasserglases nur das Verhältnis und die Menge der Bestandteile und Verunreinigungen in der Lösung angeben; wieviel Wasserglas und wieviel freies Alkali vorhanden ist, kann daraus nicht ersehen werden, weil »Wasserglas« kein feststehender Begriff, sondern ein wechselndes Gemenge von Silikaten ist, und weil es je nach Temperatur und Verdünnung wechselnde Mengen »freies Alkali« enthält. Bei der Fällung des Wasserglases mit Kochsalz und Alkohol handelt es sich um eine Aussalzung, bei der ein Rest der Lösung bleibt, der neben Alkali auch Kieselsäure enthält. Die Titration zeigt also nicht freies Alkali an. Würde aber wirklich nur freies Alkali in Lösung bleiben, so würde das viel weniger sein, als ursprünglich in der Wasserglaslösung vorhanden war, weil durch den Zusatz von Kochsalz und Alkohol die Menge der  $\text{Na}^-$  und  $\text{OH}^-$ -Ionen vermindert wird. Außerdem enthält die Wasserglaslösung auch Karbonate, die nicht mitgefällt werden. Die Fällung mit Chlorbaryum gibt keine besseren Werte, da Baryumsilikat beträchtlich löslich ist und die Fällung Alkali einschließt. Die Titration mit Phenolphthalein ist nicht einwandfrei, weil die Karbonate stören. Bei der Bestimmung der Kieselsäure auf gewichtsanalytischem Wege enthalten die Filtrate neben den im Wasserglase enthaltenen Alkalisalzen auch das aus den Reagentien aufgenommene Alkali.

Ein neues Reagens auf Kaliumverbindungen ist nach den Versuchen von E. P. Alvarez<sup>2</sup> das Natriumsalz der 1,2,6-Amido- $\beta$ -naphtholmonosulfosäure (identisch mit dem als Entwickler bekannten Eikonogen), dessen frisch bereitete Lösung in kaltem ausgekochten Wasser mindestens ebenso empfindlich gegen Kaliumsalze ist als Platinchlorid und dabei den Vorteil bietet, daß es bei Gegenwart von Ammonium- und Magnesiumverbindungen angewandt werden kann. Es ist ferner unstreitig das beste Reagens für den mikrochemischen Nachweis von Kalium, denn das Amido- $\beta$ -naphthol-

1. Chem.-Ztg. 1905, 33; d. Pharm. Centralh. 1905, 888. 2. Journ. de Pharm. et de Chim. 1905, XXI, 556; d. Pharm. Centralh. 1905, 962.

monosulfosaure Kalium kristallisiert in schönen breiten orthorhombischen Platten; in Wasser ist es leicht löslich, dagegen vollkommen unlöslich in Alkohol. Ammoniumverbindungen geben keinen Niederschlag, ebenso Magnesiumverbindungen bei Gegenwart von Salmiak; auch Eisen- und Mangansalze sind dagegen unempfindlich. Kobalt- und Nickelsalze werden gefällt, auch Kupfersalze, doch lösen sich letztere in einem Überschuß des Reagens wieder auf.

*Zur Darstellung haltbarer, farbloser Kalilauge* empfiehlt Haupt<sup>1</sup> 35 g Kalihydrat in Stangen (Kali causticum fusum alkohole depuratum Kahlbaum) in 100 ccm absolutem Alkohol durch längeres Umschütteln zu lösen. Von dem hierbei ungelöst gebliebenen Kaliumkarbonat filtriert man durch ein trocknes Filter ab und verdünnt mit Alkohol zu einem Liter. Man erhält so eine ungefähr  $\frac{1}{2}$  normale alkoholische Kalilauge, welche sich bei Anwendung guten Alkohols lange farblos hält.

*Zur Wertbestimmung des Bromkaliums* machte F. Oettel<sup>2</sup> darauf aufmerksam, daß die vom D. A.-B. IV zur Prüfung auf Chloralkalien vorgeschriebene Menge viel zu gering ist, um wirklich brauchbare Resultate zu erhalten. Der bei Bearbeitung so kleiner Mengen nicht zu umgehende Versuchsfehler ist schon ungefähr so groß wie der ganze vom Arzneibuch zugelassene Gehalt an Chlorkalium. Verf. schlug deshalb vor, die Titration mit 0,5 g Bromkalium vorzunehmen, und gab hierzu noch einige praktische Hinweise.

*Die Einwirkung von Jod- und Bromkalium auf Kaliumpersulfat* in wässriger Lösung geht nach B. Merk<sup>3</sup> unter Bildung von Jod- oder Bromwasserstoffsäure und unterjodiger (unterbromiger) Säure vor sich. Die Jodwasserstoffsäure bildet wieder mit unterjodiger Säure freies Jod; Bromwasserstoffsäure und unterbromige Säure verhalten sich analog. Brom und Jod liefern in äquimolekularen Mengen Bromjod. Wegen der bakteriziden, fäulniswidrigen Eigenschaften vom Brom, Jod und Jodbrom lassen sich solche Lösungen vielleicht therapeutisch verwerten.

*Um die Bildung flockiger Ausscheidungen im Liquor Kalii arsenicosi zu verhindern*, empfiehlt Pascal<sup>4</sup> folgende von der Arzneibuchvorschrift stark abweichende Bereitungsweise: Man fügt der konzentrierten Kaliumarsenitlösung an Stelle des vorgeschriebenen Lavendelspiritus und Weingeistes destilliertes (also nicht aus Öl gemischtes) Melissenwasser zu, und zwar so lange die Lösung noch kochend heiß ist, läßt dann erkalten und filtriert. Jeder Alkoholzusatz kann vermieden werden, denn es soll sich in einem so hergestellten Liquor keinerlei Schimmelbildung zeigen.

*Wie verhält sich Kaliumnitrat bei der fauligen Gärung?*; von Eli Crespolani<sup>5</sup>. Verf. hat die Frage, wie salpetersaures Kalium bei der fauligen Gärung sich verändert, untersucht, ob und in

1. Pharm. Centralh. 1905, 569.

2. Pharm. Ztg. 1905, 248.

3. Ebenda 1022.

4. Bull. commerc. 1905, No. 10; d. Pharm. Ztg.

1906, 1009.

5. Bollet. Chimic. Farmaceut. Fasc. 20, 697.



welchem Maße eine Zersetzung stattfindet, wann dieselbe beginnt und wie lange die Zersetzung dauert. Verf. hat 300 g fein geschnittenes Pferdefleisch mit der gleichen Menge destillierten Wassers und 1 g reinstem Salpeter gemischt und die Mischung in einem mit Kork nicht hermetisch verschlossenen Gefäße sieben Monate stehen gelassen. Die Masse zeigte alsdann eine braune Farbe, roch stark nach verwestem Fleisch und reagierte alkalisch. Der flüssige Teil wurde durch Leinwand filtriert, von dem Filtrate 100 g auf  $\frac{1}{2}$  Vol. eingedampft, der Rückstand mit Essigsäure angesäuert und der Destillation unterworfen. Der Nachweis von salpetriger Säure gelang weder mit Jodzinkstärke, noch mit Resorcin-Schwefelsäure. Dieser Umstand hat Verf. zu der Vermutung gebracht, daß das salpetersaure Kalium während des Verwesungsprozesses durch Eiweißsubstanzen zuerst zu salpetrigsaurem Salz und schließlich zu Ammoniak reduziert wird. Diese Vermutung ist durch weitere Versuche bestätigt worden. Verf. stellte fest, daß nach 4 Tagen die Verwesung beginnt, daß zuerst noch salpetrige Säure nachweisbar ist, daß aber nach 10 Tagen die Zersetzung vollendet ist. Verf. nimmt an, daß das bei der Verwesung entstehende Leucin und Tyrosin, besonders das erstere, das durch die Tätigkeit der Bakterien weiter in Isovaleriansäure, Kohlensäureanhydrid, Ammoniak und Wasserstoff zersetzt wird, die Reduktion des salpetersauren Kaliums veranlaßt.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CHNH}_2)\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH} + \text{CO}_2 + \text{NH}_3 + 2\text{H}_2$ . Daß naszierender Wasserstoff salpetersaure Salze in saurer Lösung zu Ammoniak reduziert, ist längst bekannt. Für den toxikologischen Nachweis ist die Reduktion von salpetersauren Salzen, die in einer Dosis von 15 g bei einem Erwachsenen Vergiftungserscheinungen und auch den Tod verursachen, von großer Wichtigkeit, oder vielmehr die Tatsache, daß eine tödliche Dosis salpetersaures Salz nach kurzer Zeit nicht mehr nachzuweisen ist.

*Arsenfreies Kalium- und Natriumnitrat* erhält man nach Lockemann<sup>1</sup> auf folgende Weise: Eine Lösung von 250 g Salpeter in 1 l Wasser wird unter Umrühren mit 25 ccm einer  $\frac{1}{2}$  N-Aluminiumsulfatlösung versetzt und mit Ammoniak etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt; das gefällte Hydroxyd wird abfiltriert. Diese Operation wiederholt man ein- oder zweimal, bis der letzte Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure gelöst (nach dem Verreiben der Salpetersäure) bei der Prüfung im Marshschen Apparat sich als arsenfrei erweist. Dieses Verfahren eignet sich sehr gut zur Abscheidung geringer Arsenmengen. Man kann beträchtliche Quantitäten Salpeter in verhältnismäßig kurzer Zeit völlig von Arsen befreien und das Salz schließlich durch Kristallisation rein gewinnen.

*Über Kaliumperkarbonat.* Durch Elektrolyse einer gesättigten Lösung von Kaliumkarbonat bei einer Temperatur unter  $0^\circ$  hat

1. Ztschr. f. angew. Chem. 1905, No. 11.

W. D. Brown<sup>1</sup> das Kaliumperkarbonat dargestellt und eine Reihe von Versuchen über die Oxydationswirkung dieses Salzes im Vergleich zum Wasserstoffsuperoxyd angestellt, die in der Hauptsache gleiche Ergebnisse zeigten. Dagegen zeigte sich, daß Natrium-superoxyd z. B. mit einer Lösung von Chromsulfat schneller wirkt als das überkohlen-saure Kalium. Sehr groß ist der Unterschied der Einwirkung auf Mangansulfat; während das Natrium-superoxyd das braune Mangandioxyd ausfällt, erzeugt das Perkarbonat nur eine kleine Menge des braunen Niederschlages, fällt aber Mangankarbonat aus. Auf Zusatz von Natriumhydroxyd bildet sich dann aber sofort das Dioxyd. Das Perkarbonat oxydiert leicht Verbindungen wie Ferro- und Stannosalze; aus jodwasserstoffsaurer Lösung macht es Jod frei u. s. w. Jedoch glaubt Verf. dem Kaliumperkarbonat als Oxydationsmittel das Natrium-superoxyd vorziehen zu müssen.

*Über die Reaktion der Ammonsalze;* von H. Bauer<sup>2</sup>. Die Forderung des D. A.-B. IV, daß wässrige Lösungen von Ammoniumchlorid bezw. -bromid neutral reagieren sollen, ist infolge Dissoziationerscheinungen sowohl theoretisch nicht möglich, als auch durch experimentelle Daten nicht haltbar.

*Die Hydrolyse der Ammoniumsalze* studierte Viktor Velej<sup>3</sup>. Werden wässrige Lösungen von Ammonsalzen auf ihren Siedepunkt erhitzt, so entstehen nach Verf. die Ammoniakentwicklung und die gleichzeitig auftretende saure Reaktion nicht durch eine direkte Dissoziation, sondern durch Hydrolyse. Entweder ist diese Hydrolyse gleich Null oder unmerklich oder sie hängt von der Verdünnung ab.

*Über die titrimetrische Bestimmung von Ammonsalzen mit Alkali-hypobromit;* von E. Rupp und E. Rößler<sup>4</sup>. Bei der Bestimmung von Ammonsalzen mit Hypobromit verfährt man nach Verff. in der Weise, daß man ein geeignetes Volum der Ammonsalzlösung in einem Stöpselglase unter Umschwenken in ein bekanntes Volum der mit Wasser auf etwa 50—75 ccm verdünnten Bromlauge einfließen läßt. Nach 5—10 Minuten wird nochmals mit etwa 50 ccm Wasser verdünnt, mit verdünnter Salzsäure angesäuert und sofort Jodkalium hinzugefügt. Nach ca. 2 Minuten wird das ausgeschiedene Jod titriert. Der Vorgang entspricht den Gleichungen:  $2\text{NH}_3 + 3\text{NaOBr} = \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{NaBr}$ ,  $\text{NaOBr} + 2\text{HJ} = \text{NaBr} + 2\text{J} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{J} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2\text{NaJ} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ . Die Menge der zugesetzten Bromlauge ist so zu bemessen, daß etwa die Hälfte bis ein Drittel hiervon im Überschuß verbleibt. Man erhält die Bromlauge durch Auflösen von 10 g Natriumhydroxyd in 500 ccm Wasser und Zusatz von 17 g Brom. Die Titerbeständigkeit der Lösung ist eine gute. Freies Ammoniak erhöht die Alkalinität der Bromlauge und ist daher direkt nicht ganz genau bestimmbar.

1. Journ. Amer. Chem. Soc. 1905, 1222; d. Chem.-Ztg. 1905, Rep. 339.  
2. Pharm. Ztg. 1905, 189. 3. Chem. News Vol. 91, 1905, 4/5; d. Pharm. Ztg. 1905, 248. 4. Arch. d. Pharmaz. 1905, 104.

Wo solches vorliegt, verfährt man in der Weise, daß dessen stark verdünnte Lösung wie oben unter Umschwenken langsam zur Bromlauge gefügt wird. Alsdann setzt man tropfenweise verdünnte Salzsäure zu bis eben Gelbfärbung der Lösung durch eine Spur überschüssiger Säure auftritt. Nach 5 Minuten wird wie üblich zurücktitriert. Als Zeichen, daß die Oxydation vollständig verlaufen ist, kann der Umstand dienen, daß die mit Stärkezusatz ausstitrierten Proben nach Ablauf einiger Minuten sich nicht wieder bläuen.

Zum Nachweis von Lithium gibt S. R. Benedict<sup>1</sup> zu der zu prüfenden Lösung etwas Ammoniumhydroxyd, dann 0,1 Vol.  $\frac{1}{5}$  N-Dinatriumphosphat und genügend Äthylalkohol, um einen recht schweren Niederschlag zu erzeugen. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt. Wenn kein Lithium vorhanden ist, so löst sich der Niederschlag vollkommen auf, ist jedoch Lithium vorhanden, so fällt es beim Erwärmen aus und löst sich auch beim stärksten Kochen nicht. Falls die Lithiummenge klein ist, so klärt sich die Lösung erst auf und der Niederschlag bildet sich beim Kochen. Der Nachweis gelingt noch in einer  $\frac{1}{100}$  N-Lithiumchloridlösung.

### Calcium, Baryum, Strontium.

Über kolloidale Erdalkalisalze berichtete Neuberg<sup>2</sup>. Versetzt man eine Lösung von Baryumoxyd in Methylalkohol mit Schwefelsäure, so fällt Baryumsulfat gelatinös aus. Der gelatinöse Zustand bleibt auch beim Trocknen über Phosphorperoxyd erhalten, nach dem Glühen hinterbleiben porzellanähnliche, durchsichtige Stücke. Auf gleiche Weise kann man gelatinöses Baryumphosphat, — oxalat u. s. w. darstellen. Beim Einleiten von Kohlendioxyd in Baryum-methylat bleibt dieses anfangs klar, nach einiger Zeit scheidet sich unter Selbsterwärmung gelatinöses Baryumkarbonat aus, daß der Formel  $\text{BaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  entspricht und vielleicht die Konstitution  $\begin{matrix} \text{HO} \rangle & \text{C} & \langle \text{O} \\ \text{HO} \rangle & & \end{matrix} \text{Ba}$  hat. Letzteres löst sich in Wasser unter langsamer Zersetzung, beim Einleiten von Kohlendioxyd auch in Methylalkohol zu einer typisch kolloidalen Lösung von Baryumkarbonat. Da die Baryumsalze eine dem Digitalis ähnliche Wirkung auf das Herz besitzen, so ist das kolloidale Baryumkarbonat vielleicht therapeutisch verwendbar, da die Toxizität desselben dreimal so gering ist wie die der gewöhnlichen Baryumsalze, analog der Erfahrung, daß allgemein Körper im kolloidalen Zustande weniger toxisch wirken als im kristallinischen.

Einige Anwendungen von metallischem Calcium; von Ernst Beckmann<sup>3</sup>. Da metallisches Calcium jetzt von den Elektrochemischen Werken in Bitterfeld bequem erhältlich ist, hat Verf. seine Verwendbarkeit im Laboratorium zu untersuchen begonnen. Nitrobenzol gab bei Benutzung des Calciums als Reduktionsmittel

1. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 386.

2. Chem.-Ztg. 1905, 1044.

3. Ber. d. D. chem. Ges. 1905, 904.

in alkalischer Lösung in fast theoretischer Ausbeute Azoxybenzol, in saurerer Lösung dagegen ging die Reduktion bis zum Anilin, Oxime gehen in saurerer Lösung gleichfalls in Amine über; Benzol-sulfochlorid läßt sich in alkalischer Lösung zur Sulfinsäure, in saurer zum Thiophenol reduzieren. Auch calciumorganische Verbindungen lassen sich in Analogie mit den Magnesiumverbindungen Grignards darstellen, sie reagieren ebenso wie diese. Endlich können mit Hilfe des fein verteilten Calciums nach dem Verfahren von Goldschmidt auch Metalloxyde und -Sulfide zu Metallen reduziert werden.

*Zur Darstellung von Kalkwasser von konstantem Gehalt* löst man nach dem englischen Patent Nr. 9265 von J. H. Paul<sup>1</sup> in Blackheath die erforderliche Menge Chlorcalcium in Wasser und fügt die zur Bildung von Calciumhydroxyd notwendige Menge Ätznatron hinzu. Ein so hergestelltes Kalkwasser enthält dann allerdings etwas Kochsalz. Da dasselbe aber bei der Verwendung des Präparates zu Gurgelungen sowie zu Brandliniment kaum einen schädigenden Einfluß ausüben dürfte, erscheint das Paulsche Verfahren nicht unpraktisch.

*Die Rosafärbung des Chlorkalks* ist auf das Vorhandensein von Eisensalzen zurückzuführen, nicht auf einen Mangan Gehalt, denn Tarugi<sup>2</sup> konnte in dem durch Verdampfen von durch Einwirkung von Kohlensäure und Wärme gefärbten Chlorkalklösungen erhaltenen stark rot gefärbten Rückstand keine Spur Mangan, wohl aber Eisen nachweisen. Es handelt sich höchst wahrscheinlich um die Bildung eines Ca-Salzes der Ferrisäure. Ganz eisenfreier Chlorkalk erlitt nicht die Rosafärbung, die auf Zusatz geringer Mengen eines Eisensalzes eintrat.

*Zur Wertbestimmung des Chlorkalkes;* von Roberto und Roncalli<sup>3</sup>. Die Tatsache, daß Hydrazinsulfat mit Chlor Stickstoff entwickelt im Sinne der Gleichung  $\text{N}_2\text{H}_4\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{Cl}_2 = \text{N}_2 + 4\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$  benutzten Verff. für eine Bestimmung des Chlors im Chlorkalk. In einen mit zwei Röhren versehenen Kolben bringt man 2–3 g Hydrazinsulfat, 100 ccm Wasser und 30 ccm Schwefelsäure und erhitzt zum Sieden. Zu der siedenden Flüssigkeit fügt man nach und nach 100 ccm einer 1%ig. unfiltrierten Chlorkalklösung und fängt den sich hierbei entwickelnden Stickstoff in einem Eudiometer auf. Aus der gefundenen Menge Stickstoff läßt sich leicht das wirksame Chlor des Chlorkalkes berechnen.

*Zur Wertbestimmung des Chlorkalkes;* von J. Pontius<sup>4</sup>. Die Oxydation des Kaliumjodids zu Jodat geht in einer mit Natriumbikarbonat alkalisch gehaltenen Lösung glatt und quantitativ von statten und zwar im Sinne folgender Gleichung:  $3\text{CaOCl}_2 + 6\text{NaHCO}_3 + \text{KJ} = \text{KJO}_3 + 3\text{CaCO}_3 + 6\text{NaCl} + 3\text{CO}_2 +$

1. Pharm. Ztg. 1905, 741.

Centralbl. 1905, I, 584.

Ztg. 1904. 59.

2. Gaz. chim. ital. 34. II. 466; d. Chem.

3. Rép. de Pharm. 1904, No. 6.

4. Chem.-

$3\text{H}_2\text{O}$ . Für ein Atom Chlor ist demnach 1 Molekül Jodkalium erforderlich, eine  $\frac{1}{4}\text{N}$ -Kaliumjodidlösung erhält man in diesem Falle also, wenn  $\frac{166}{6} = 27,667$  g Jodkalium zu einem Liter gelöst werden. Als Indikator dient Stärkelösung. Erforderlich ist, daß vor dem Titrieren mit Jodkalium die Umsetzung des Chlorkalkes mit Natriumbikarbonat stattgefunden hat, da nur die freie unterchlorige Säure in Gegenwart von Bikarbonat Kaliumjodid zu Jodat zu oxydieren vermag.

*Zur Identifizierung des Kaliumphosphats* kann man letzteres in einem geringen Überschuß von Salpeter- oder Salzsäure lösen und Eisenchlorid hinzufügen, bis die Flüssigkeit schwach rötlich gefärbt ist. Setzt man essigsaures Natrium hinzu so fällt beim Kochen die Phosphorsäure als phosphorsaures Eisenoxyd und das Eisen als basisch essigsaures Eisenoxyd aus, während im Filtrat das Calcium als Chlorid zugegen ist und leicht durch Oxalsäure nachgewiesen werden kann<sup>1</sup>.

*Die Dissoziation der Karbonate von Calcium, Baryum, Strontium und Magnesium* studierte O. Brill<sup>2</sup>. Als Dissoziationstemperatur für Calciumkarbonat wurde  $825^\circ$  gefunden, ein basisches Karbonat bildet sich dabei nicht. Für Strontiumkarbonat wurde  $1155^\circ$  bestimmt; die Zersetzungstemperatur für Baryumkarbonat dürfte ungefähr bei  $1450^\circ$  liegen. Es ließ sich nicht genau feststellen, da das kleine Tiegelchen aus Platinfolie schon stark angegriffen wurde. Bezüglich des Magnesiumkarbonates fand Verf., daß dessen Zersetzung stufenweise erfolgt unter Bildung einer ganzen Reihe von basischen Karbonaten, deren jedes eine bestimmte Dissoziationstemperatur hat. Verf. konnte ferner feststellen, daß man basisches Magnesiumkarbonat durch längeres Erhitzen im Kohlensäurestrom bei  $825^\circ$  in reines neutrales Magnesiumkarbonat überführen kann.

*Über eine neue Darstellungsweise von Baryum;* von Guntz<sup>3</sup>. Das neue Verfahren besteht in der Zersetzung von Baryumhydrür. Man stellt zunächst durch vorsichtiges Erhitzen von Baryumamalgam im Vakuum möglichst reines Baryum dar, behandelt dieses darauf mit reinem, trockenem Wasserstoff, erhitzt das gebildete Hydrür anfangs mehrere Stunden auf etwa  $900^\circ$  und steigert die Hitze dann bis zum Schmelzpunkt des Hydrürs, ca.  $1200^\circ$ . Dieses Hydrür, welches, wenn man nicht mehr als 20 g Metall in Arbeit genommen hat und ein eisernes Schiffchen mit flachem Boden benutzt wurde, völlig frei von Quecksilber ist, wird in einer, an einem Ende geschlossenen, eisernen Röhre im Vakuum langsam auf  $1200^\circ$  erhitzt. Bei dieser Temperatur zersetzt sich das Hydrür in Baryum und Wasserstoff. Sorgt man dafür, daß die Baryumdämpfe sich auf einer innen durch fließendes Wasser gekühlten Röhre aus

1. Südd. Apoth.-Ztg. 1905, No. 69.

2. Ztschr. anorg. Chem. 1905,

275. 3. Compt. rendus 141, 1240—41.

poliertem Stahl kondensieren können, so erhält man ein absolut reines, silberweißes, kristallinisches Baryum, welches sich von der polierten Stahlröhre leicht ablösen läßt und eine Dichte von 3,78 besitzt. — In analoger Weise gelingt es, reines Strontium zu erhalten.

Skrabal und Neustadt<sup>1</sup> berichteten über die *Fällung des Baryums als Chromat zur Trennung von Strontium und Calcium*. Als Ergebnis ihrer Untersuchungen ist festzustellen: Die Bestimmung des Baryums als Chromat durch Fällern mit Ammoniumbichromat in neutraler oder schwach saurer Lösung bei Gegenwart von Ammoniumacetat gibt sowohl bei der Ausführung in der Kälte als auch in der Wärme gute Resultate. Die Trennung des Baryums vom Calcium gibt bei einmaliger Fällung des Baryums mit Ammoniumbichromat in schwach essigsaurer Lösung in Gegenwart von Ammoniumacetat und Arbeiten in der Kälte annähernd richtige Resultate. Eine völlige Trennung von Baryums und Strontium läßt sich durch einmalige Fällung mit Ammoniumbichromat in keiner Weise bewirken. Für die Trennung des Baryum vom Strontium und Calcium geben die Verf. folgendes Verfahren: Die neutrale oder schwach saure Lösung wird mit Ammoniumacetat im Überschuß versetzt, aufgeköcht und unter Umschwenken tropfenweise mit Ammoniumbichromat getällt. Nach dem Absetzen und Erkalten dekantiert man mit einer kalten, verdünnten Lösung von Ammoniumacetat durch ein Filter den Niederschlag so lange, bis das ablaufende Filtrat gerade nicht mehr gelb gefärbt ist. Der am Filter haftende geringe Teil des Niederschlages wird mit warmer verdünnter Salpetersäure gelöst und in das Becherglas mit der Hauptmenge des Niederschlages nachgewaschen. Dann setzt man noch soviel verdünnte Salpetersäure zu, bis alles gelöst ist und bringt zur klaren Lösung tropfenweise so viel Ammoniak, bis gerade ein bleibender Niederschlag entsteht; hierauf wird Ammoniumacetat im Überschuß zugesetzt, unter Umschwenken des Becherglases aufgeköcht, langsam erkalten und absetzen gelassen. Dann wird abfiltriert, mit verdünnter Ammoniumacetatlösung gewaschen, getrocknet, im Platintiegel geglüht und gewogen. Aus den vereinigten Filtraten wird Strontium und Calcium in üblicher Weise getällt.

Zum *qualitativen Nachweis geringer Mengen Baryum und Strontium* machte Blum<sup>2</sup> darauf aufmerksam, daß das gelbe Schwefelammonium stets kleine Mengen schweflige Säure und Schwefelsäure enthält, sodaß Baryum und Strontium, wenn sie nur in geringen Mengen zugegen sind, beim Analysengang schon in den Niederschlag von Schwefelnickel und Schwefelkobalt mit hineingehen und daher nicht mehr in dem Ammoniumkarbonatniederschlag gefunden werden können.

### Magnesium.

*Über einige Reaktionen mit Magnesium* berichtete Fr. Faktor<sup>1</sup>. Verf. ließ auf eine Reihe von Salzen Magnesiumband bzw. Mag-

1. Zeitschr. f. analyt. Chem. 1905, 742.

2. Ebenda 1905, 9.

3. Pharm. Post 1905, 158.

nesiumpulver einwirken, so auf Natriumthiosulfat, Kaliumdichromat und Kaliumpermanganat, Antimonsalze, Wismutsalze, Gold-, Platin-, Silber-, Beryllium-, Thalliumsals u. s. w. In allen Fällen reagierte Magnesiumpulver schneller als Magnesiumband.

*Entwässerung des Magnesiumchlorides.* Nach D. R.-P. 32338 soll das sechsfach gewässerte Magnesiumchlorid durch Erwärmen im Vakuum unter allmählicher Temperatursteigerung bis zu 100° C. nahezu entwässert werden können. Diese Angabe hat sich als unzutreffend erwiesen. Dagegen haben Versuche gezeigt, daß beim Erhitzen weit über 100° C. sowohl eine raschere, als auch eine weitergehende Entwässerung erreicht werden kann. Beispielsweise wurde kristallisiertes Magnesiumchlorid mit 6 Mol. Kristallwasser durch sechsständiges Erhitzen im Vakuum auf 115° C. so weit entwässert, daß das Produkt 60,56 %  $MgCl_2$  enthielt. Beim Erwärmen von walnußgroßen Stücken bis auf 125° C. wurde diese Entwässerung noch schneller erreicht. Bei einer allmählichen Steigerung der Temperatur bis auf 175° C. wurde nach weiteren 7 Stunden ein Produkt mit 77,9 %  $MgCl_2$  erhalten. Eine technisch in Betracht kommende Zersetzung findet dabei nicht statt<sup>1</sup>. D. R.-P. 161662 von Salzbergwerk Neu-Staßfurt in Neu-Staßfurt.

*Über die Bildung von Magnesia aus Magnesiumkarbonat durch Wärme und den Einfluß der Temperatur auf die Eigenschaften der ersteren* berichtete C. Anderson<sup>2</sup>. Es wurden Versuche unternommen mit natürlichem Magnesiumkarbonat (Magnesit) und 3 Sorten künstlichem Karbonat zur Bestimmung: 1. der niedrigsten Temperatur, bei der zuerst deutlich Kohlensäureentwicklung beobachtet wird; 2. von Vergleichswerten über die Gasentwicklung bei höheren Temperaturen unter atmosphärischem Druck; 3. des Grades, bis zu welchem sich die Proben der so erhaltenen Magnesia in Wasser lösen, wenn sie eine bestimmte Zeit lang auf verschiedenen bekannten Temperaturen gehalten werden. Natürliches Magnesit ergab in 20 Stunden bei 350° 0,40 %  $CO_2$ , und das Verhältnis der Kohlensäureentwicklung stieg sehr bei Erhöhung der Temperatur. Vollständige Austreibung trat bei 750° ein bei zwei der künstlich dargestellten Karbonate, während bei der dritten Probe (einem sog. »schweren Karbonate«) dies erst bei 810° erreicht wurde. Mit der Steigerung der Darstellungstemperatur ging der Lösungsgrad zurück, am schnellsten beim »schweren Oxyd«. Aus diesen Versuchen ergibt sich eine Polymerisation beim Erhitzen der Magnesia, die beim schweren Oxyd schneller vor sich geht, als bei den leichteren Magnesiaarten.

*Darstellung von lockerem, neutralem Magnesiumkarbonat.* Basisches Magnesiumkarbonat, wie es durch Fällung von Magnesiumsalzlösungen durch Alkalikarbonate erhalten wird, wird im Kohlensäurestrom auf 150—220° erwärmt, wobei im Falle der Anwendung getrockneter Kohlensäure ein wasserfreies Produkt erhalten wird. Dieses Magnesiumkarbonat ist viel reaktionsfähiger, als das sonst

1. Pharm. Ztg. 1905, 687.

2. Chem.-Ztg. 1905, 900.

verwendete dreifach gewässerte kristallinische Magnesiumkarbonat. D. R.-P. No. 164882 von O. Brill in Wien<sup>1</sup>.

Zur Bestimmung von Magnesiumkarbonat in Kalksteinen empfiehlt Koppeschar<sup>2</sup> ein neues Verfahren. Da bei der Fällung des Calciums als Calciumoxalat stets etwas Magnesium mitgefällt wird, namentlich wenn neben großen Mengen Calcium kleine Mengen Magnesium vorhanden sind, so löst Verf. eine größere Menge (50 g) Kalkstein in verdünnter Salzsäure und fällt mit konzentr. Schwefelsäure den Kalk (größtenteils) als Gips aus, welcher getrocknet und gewogen wird. Im Filtrat, welches wenig Kalk aber sämtliche Magnesia enthält, wird in üblicher Weise das Calcium als Calciumoxalat bezw. Magnesiumammoniumphosphat gefällt u. s. w. —

### Zink.

Eine Untersuchung des Zinkstaubes, welche H. B. Stade<sup>3</sup> ausführte, ergab, daß Zinkstaub beim Erhitzen mit Alkalihydroxyd oder allein Ammoniak abgibt, demnach Stickstoff enthält. Auch enthält Zinkstaub vielfach Kohlenstoff, wodurch die nur teilweise Löslichkeit in Salzsäure bedingt wird.

*Zinkoxyd als Reagens.* Bacovesco<sup>4</sup> untersuchte die Einwirkung von Zinkoxyd auf verschiedene Salzlösungen, indem er den Lösungen einen Überschuß einer Mischung von 1 Teil auf nassem Wege bereitetem Zinkoxyd mit 5 Teilen Wasser zusetzte. Die Resultate waren folgende: Quecksilberchlorid gibt bei gewöhnlicher Temperatur einen rosafarbenen Niederschlag, der mit der Zeit rot wird. In der Hitze tritt eine Reaktion ein. Mercuronitrat gibt einen hellgelben Niederschlag, der beim Kochen schwarz wird. Mercurinitrat: rötlicher Niederschlag. Saures Wismutnitrat wird vollständig zu Wismut reduziert. Kupferchlorür wird selbst bei gewöhnlicher Temperatur vollständig und grün gefällt. Die löslichen Salze des Silber, Blei, Kadmium und Mangan geben weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch in der Hitze irgend welchen Niederschlag. Chromsalze werden als grünes Chromhydrat niedergeschlagen; desgleichen Chromate und Dichromate bei Gegenwart von schwefliger Säure. Ferrosalze geben bei gewöhnlicher Temperatur weißen Niederschlag, der allmählich grün und beim Kochen gelbrot wird. Ferrisalze bilden einen blutroten nach und nach gelb werdenden Niederschlag. Dasselbe geschieht durch Aluminiumsalze. Nach diesen Ergebnissen ist Zinkoxyd geeignet, Kupfer von Kadmium und Eisen von Mangan zu trennen, indem Kupfer und Eisen niedergeschlagen werden, während die anderen Metalle in Lösung bleiben.

*Zinkperhydrol.* Unter dem geschützten Namen Zinkperhydrol bringt E. Merck<sup>5</sup> sein Zinkperoxyd in den Handel. Es ist ein

1. Pharm. Ztg. 1905, 1084. 2. Zeitschr. f. analyt. Chem. 1905, 184.  
3. Amer. Journ. of Pharm. 1905, No. 6. 4. Rép. de Pharm. 1905, 212;  
d. Pharm. Centralh. 1905, 651. 5. E. Merck's Jahresbericht 1904.



weißes, in Wasser unlösliches Pulver, das aus 50 % Zinkperoxyd ( $\text{ZnO}_2$ ) und 50 % Zinkoxyd besteht. Mit Säuren bildet es Wasserstoffsuperoxyd. Soweit es sich bis jetzt beurteilen läßt, dürfte das Präparat ein für chirurgische, gynäkologische und dermatologische Zwecke sehr wertvolles Antiseptikum sein, daß sich infolge seiner stark desinfizierenden Wirkung bei absoluter Reizlosigkeit für Behandlung von Hautkrankheiten, Brandwunden, ulcerierende Wunden u. s. w. besonders eignet. Vor dem Natriumperoxyd hat es den Vorteil, daß es bei der Angabe seines wirksamen Sauerstoffes nicht wie das Natriumperoxyd in einen stark ätzenden Stoff (Natriumhydroxyd), sondern in das mild wirkende Zinkoxyd übergeht. Da das Zinkperoxyd beim längeren Stehen mit tierischen und pflanzlichen Fetten fettsaures und ölsaures Zink bildet, das auf der Haut Entzündungserscheinungen hervorrufen kann, so verwendet man das Präparat mit Vaseline oder Paraffinsalbe gemischt nach folgender Verordnung: Zinkperhydrol 10,0, Ungt. Paraffini 90,0. Aber auch in Form von Streupulver läßt sich das Zinkperhydrol verwenden, event. auch mit Zusatz von etwas Weinsäure, um durch letztere ein schnelleres Freiwerden von Sauerstoff und eine dadurch bedingte intensivere Wirkung zu veranlassen. Ferner kann man mit dem Zinkperhydrol eine Seifenmischung darstellen, indem man in der Unnaschen Natriumsuperoxydseife das Natriumsuperoxyd durch Zinkperhydrol substituiert.

*Zur Wertbestimmung des Ektogans und Ektogangaze;* von Fresenius und Grünhut<sup>1</sup>. Zur Wertbestimmung des Ektogans benutzten Verf. die Titration mit Kaliumpermanganat. Zu dem Zweck werden etwa 0,6 g Ektogan mit 50 ccm verdünnter Schwefelsäure (von 1,12 g sp. Gew.) übergossen und mit einer Kaliumpermanganatlösung (1:200) bis zur bleibenden Rotfärbung titriert. Es entspricht 1 g  $\text{KMnO}_4$  1,5397 g Zinkperoxyd, dem wirksamen Bestandteil des Ektogans. Zur Bestimmung des Zinkperoxyds in der Ektogangaze muß man nach den Verf. seine Zuflucht zu einem gasvolumetrischen Verfahren nehmen. Hierzu werden 5 bis 6 g Ektogangaze in kleine Stücke geschnitten und in den äußeren Raum eines Knopschen Azotometer-Entwicklungsgefäßes gebracht und mit einem Glasstabe festgestopft. Man befeuchtet die Gaze mit Wasser, gießt Schwefelsäure (sp. Gew. 1,12) darauf und befördert das Austreiben der Kohlensäure durch vorsichtiges Schwenken des Gefäßes, wobei jedoch keine Schwefelsäure in den inneren Zylinder des Entwicklungsgefäßes gelangen darf. Nach Beendigung der Kohlensäure-Entwicklung beschickt man den inneren Zylinder mit 10 ccm 5%iger Permanganatlösung und verbindet das Entwicklungsgefäß mit den Azotometer-Büretten oder mit einer Hempelschen Gasbürette. Alsdann stellt man das Entwicklungsgefäß in ein großes, mit etwa 4 Liter Wasser von Zimmertemperatur gefülltes Glasgefäß. Nach einer Viertelstunde liest man den Stand der Gasbüretten ab und bringt durch Kippen des Entwicklungs-

1. Zeitschr. f. analyt. Chem. 1905, 28.

gefäßes die Permanganatlösung zum Ausfluß in den umgebenden Raum, in dem sich die mit Schwefelsäure befeuchtete Gaze befindet. Man schüttelt sanft so lange, bis das Gasvolumen in der Bürette keine merkliche Änderung mehr erfährt und bringt das Entwicklungsgefäß zurück in das mit Wasser gefüllte Glasgefäß. Nach einer halben Stunde ist der Temperatúrausgleich eingetreten. Man liest den Stand der Gasbüretten, die Temperatur des Beobachtungsraumes und den Barometerstand ab und berechnet den Prozentgehalt  $x$  des Verbandstoffes an Zinkperoxyd nach folgender Formel:

$$x = \frac{v (B-b) \times 0,1429 \times 97,4}{760 (1 + 0,00366 t) \times 32 \times \text{Einwage}}$$

Hierbei bedeuten:  $v$  = das abgelesene Gasvolumen in Kubikzentimetern,  $t$  = die Temperatur in Graden Celsius,  $B$  = den Barometerstand in Millimetern,  $b$  = die Tension des Wasserdampfes bei der Beobachtungstemperatur in Millimetern.

### Quecksilber.

*Über eine titrimetrische Methode zur Bestimmung des Quecksilbers;* von E. Rupp<sup>1</sup>. Einige Kubikzentimeter Formaldehydlösung werden mit verdünnter Lauge alkalisch gemacht und unter Umschwenken mit einem geeigneten Volum der zu bestimmenden Quecksilberlösung versetzt. Man erwärmt alsdann 10–15 Minuten auf dem Wasserbade, läßt erkalten und säuert mit einer reichlichen Menge Essigsäure an. Alsdann fügt man eine hinreichende Menge  $\frac{1}{10}$ -N.-Jodlösung hinzu und hält den wohlverschlossenen Kolben etwa 5 Minuten in gelinder Bewegung. Wenn der Bodensatz vollständig als Quecksilberjodidjodkalium in Lösung gegangen ist, titriert man den Jodüberschuß mit  $\frac{1}{10}$ -N.-Thiosulfatlösung zurück 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung = 0,01002 g Hg bzw. 0,01355 HgCl<sub>2</sub>. Dieses Verfahren läßt sich sehr bequem anwenden bei der Bestimmung des Quecksilberchlorids in Sublimatpastillen. Man löst eine Pastille (1 g) zu 100 ccm. 20 ccm dieser Lösung läßt man unter Umschwenken zu einem Gemisch von 3 ccm Formalin, 10 ccm Normal-lauge oder 3 ccm der officinellen Natron- oder Kalilauge und etwa 20 ccm Wasser fließen. Alsdann erwärmt man 10 Minuten auf dem Wasserbade, läßt erkalten und säuert mit 10 ccm Eisessig oder 30 ccm verd. Essigsäure an. Dem auf etwa 80–100 ccm verdünnten Gemische fügt man 25 ccm  $\frac{1}{10}$ -N.-Jodlösung zu und verfährt alsdann wie oben angegeben.

*Die elektrolytische Dissoziation der Quecksilbersalze;* von M. Scholtz<sup>2</sup>. In seinem Vortrage: *Die Beziehungen der neueren chemischen Forschung zur pharmazeutischen Praxis*<sup>3</sup> hatte Verf. geäußert: »Von allen Quecksilbersalzen ist das Chlorid am stärksten dissoziiert« u. s. w. Verf. bemerkte nun, daß diese Angabe, die zu unrichtiger Auffassung Anlaß geben könnte, in dieser allgemeinen

1. Arch. d. Pharmaz. 1905, 300. 2. Apoth.-Ztg. 1905, 856. 3. Vortr. geh. auf d. Naturforschervers. zu Meran; d. Apoth.-Ztg. 1905, 731.

Fassung unrichtig ist, nur von den von Paul und Krönig bei ihren Versuchen angewandten Merkurverbindungen, nämlich die Halogenverbindungen, das Cyanid und das Rhodanid ist das Chlorid am stärksten dissoziiert und besitzt demnach auch die stärkste desinfizierende Wirkung. Im Vergleich zu den Salzen des Quecksilbers mit sauerstoffhaltigen Säuren ist das Chlorid sehr wenig dissoziiert.

*Zur Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in Quecksilberverbindungen;* von Th. Fischer<sup>1</sup>. Brom und Chlor ermittelt man nach Verf. mit Hilfe des Bunsenschen Apparates durch Destillation mit Schwefelsäure u. s. w., indem man eine abgewogene Menge des Salzes mit 5 ccm 10 %ige Natronlauge übergießt und das Kölbchen auf dem Wasserbade etwa 20 Minuten erhitzt. Nach dem Abkühlen versetzt man die alkalische Flüssigkeit allmählich mit 3 ccm Schwefelsäure (1 + 1), kühlt wieder ab und fügt schließlich 0,4 Kaliumpermanganat, die in 10 ccm Schwefelsäure (1 : 1) suspendiert sind, hinzu und destilliert das Chlor oder Brom in; vorgelegte Jodkaliumlösung und titriert das freigewordene Jod mit  $\frac{1}{10}$ -N.-Thiosulfatlösung in üblicher Weise. Zur Bestimmung des Jods wird die zu untersuchende Verbindung in einem kleinen Kölbchen mit 10–20 ccm Wasser übergossen und dann metallisches Magnesium in Form von Pulver hinzugegeben. Beim Umschwenken des Kölbchens bildet sich unter lebhafter Wärmeentwicklung sofort Magnesiumjodid und Magnesiumamalgam, das mit Hilfe des vorhandenen Wassers unter Entwicklung von Wasserstoff sehr bald in Magnesiumhydroxyd und Quecksilber übergeht. Die Zersetzung, die nur 1–2 Minuten dauert, ist beendet, sobald die letzten Partikelchen des roten Quecksilberjodids verschwunden sind. In dem klaren Filtrat wird nach dem Ansäuern mit einigen Tropfen chlorfreier Salpetersäure das Jod als Silberjodid gefällt und dieses im Leuchtgasstrome unter den bekannten Vorsichtsmaßregeln in metallisches Silber verwandelt und als solches gewogen.

*Mit Kalomelkristallen vermischter Kalomel* kann, sofern das Präparat als Pulver in der Augenpraxis Anwendung finden soll, zu großen Unannehmlichkeiten führen. Es ist deshalb auf das Vorkommen solcher Kristalle, wie sie unlängst Wijne<sup>2</sup> wiederholt in größeren Kalomelablieferungen beobachtet hat, zu achten. Diese mehr oder weniger großen Stücke scheinen sich nach und nach in den Vorratsgefäßen am Boden anzusammeln, so daß bei der Verwendung eines solchen letzten Restes besondere Aufmerksamkeit geboten erscheint.

*Eine neue Methode zur bequemeren Herstellung des Merkurojodids;* von Béla Szilard<sup>3</sup>. Nach verschiedenen Versuchen hat Verf. die nachstehende Methode als verlässlichste und rascheste festgestellt: Die abgewogene Menge Quecksilber wird mit der dreifachen Raummenge Chloroform so lange geschüttelt, bis das Queck-

1. Chem.-Ztg. 1905, 861.  
Pharm. Ztg. 1905, 869.

2. Pharm. Weekbl. 1905, No. 14; d.  
3. Gyógysz. Ertesítő 1905, No. 46.

silber zu ganz winzigen Körnchen, sozusagen einem feinen Pulver geworden ist und sich nicht mehr an dem Boden des mit Glasstöpsel versehenen Gefäßes absetzt. Dann wird unter fortwährendem Schütteln das abgewogene, zu feinem Pulver verriebene und mit viel Chloroform angeriebene Jod hinzugegeben. Die Reaktion erfolgt nahezu augenblicklich: Aus dem vorher noch grauen Pulver und der violetten Lösung scheidet sich in wenigen Augenblicken ein grünlichgelbes Pulver aus, welches sich am Boden des Gefäßes absetzt. Viel Chloroform ist zu dem Zwecke erforderlich, damit die entstehende Erhitzung aufgenommen wird. Wegen der sich entwickelnden Hitze — welche übrigens sehr gering ist — darf das Gefäß beim Schütteln nicht fest zugestöpselt werden, wodurch das dabei verdunstende Chloroform stark abkühlt. Die Verwendung des Chloroforms verteuert die Methode nicht, weil dasselbe nach Abgießen von dem Niederschlag zum gleichen Zwecke beliebig oft wieder verwendet werden kann. Die Filtration geht sehr rasch vor sich. Der auf dem Filter verbliebene Niederschlag wird mit kochendem Weingeist einige Male ausgewaschen und dann im Dunkel getrocknet. Das so hergestellte Salz ist außerordentlich fein verteilt. Zu bemerken ist, daß die ganze Herstellung bei Ausschluß des Tageslichtes, am zweckmäßigsten abends vorgenommen werden soll, weil das Jodchloroform, und das ausgeschiedene Salz lichtempfindlich sind.

*Zur Prüfung des Quecksilberpräzipitats* auf seine Löslichkeit in Essigsäure bemerkten Gehe & Co.<sup>1</sup>: Einhaltung einer niedrigen Temperatur, 50—60° C., wie von anderer Seite zur Erreichung einer Lösung empfohlen wurde, ist gut, aber nicht unbedingt erforderlich; dagegen muß durch kräftiges Schütteln eine direkte Berührung des Präzipitats (in der essigsauren Flüssigkeit) mit der Flamme vermieden werden. Einige etwaige ungelöste Körnchen werden schließlich mit einem Glasstabe zerdrückt, und man erhält eine blanke Lösung.

*Herstellung in Wasser leicht auflösbarer, Metalle nicht angreifender Quecksilbersalzpräparate.* Nach dem Hauptpatent 121656<sup>2</sup> werden die Quecksilbersalze, wie Quecksilbercyanid, Quecksilberoxycyanid, Quecksilber-p-phenolsulfonat, aus welchen die Sterilisations- und Desinfektionsmittel hergestellt werden, mit einfachen oder doppeltkohlensauren Alkalien gemischt. Nach vorliegender Erfindung werden die Alkalien durch Alkalioxyde oder Alkalihydroxyde ersetzt. Letztere besitzen den Vorteil, daß geringere Mengen genügen, um einer gewissen Menge Quecksilbersalz den gleichen Löslichkeitsgrad zu geben, welchen sie bei Anwendung größerer Mengen einfacher oder doppeltkohlensaurer Alkalien erhält, wobei die Eigenschaft, Metalle nicht anzugreifen, in der gleichen Weise gewahrt ist wie beim Hauptpatente. Pastillen können infolgedessen viel kleiner hergestellt werden als nach dem Verfahren des Hauptpatentes. So sind zur Erzielung des gleichen Löslich-

1. Gehe & Co. Dresden, Frühjahrsber. 1905. 2. Dies. Bericht 1901, 212.

keitsgrades notwendig: für 1 g Quecksilberoxycyanid 0,1–0,2 g Ätzkali, für 1 g Quecksilbercyanid etwa 0,2 g Ätzkali, für 1 g Quecksilber-p-phenolsulfonat etwa 0,2 g Ätzkali, während für die gleichen Mengen Quecksilbersalz etwa 5 g kohlensaures Alkali erforderlich sind. D. R.-P. 157663; Zus. zum Pat. 121656. M. Emmel, München<sup>1</sup>.

### Aluminium.

*Die jodometrische Bestimmung von Aluminium* in Aluminiumchlorid und Aluminiumsulfat wird nach S. E. Moody<sup>2</sup> folgendermaßen ausgeführt: Man gibt 25 ccm einer etwa  $\frac{1}{10}$ -N.-Lösung des Aluminiumsalzes in einen Voitkolben, fügt 10 ccm einer Kaliumjodatlösung (30 g im Liter) und 1 g Kaliumjodid hinzu, läßt einen Wasserstoffstrom durch die Flüssigkeit gehen und erhitzt 15–25 Minuten oder solange, bis die Flüssigkeit fast farblos ist, wobei das freigemachte Jod in einer zur Hälfte mit Wasser und 3 g Jodkalium beschickten Drechselschen Flasche aufgefangen wird. Man titriert das Jod in der Drechselschen Flasche mit  $\frac{1}{10}$ -N.-Natriumthiosulfat und ebenso das im Voitkolben zurückbleibende Jod. Ein Molekül  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entspricht 6 Atomen Jod.

*Methode zur Trennung von Aluminium und Eisen durch Anwendung von Ameisensäure*; von A. Leclère<sup>3</sup>. Die Trennung von Eisen und Aluminium in Gegenwart von überschüssigem Natriumhyposulfit in der Siedehitze nach Chancel gibt nicht immer zuverlässige Resultate. Fällt man dagegen das Aluminium als basisches Formiat, so sind die Resultate genau. Man reduziert in ziemlich verdünnter Lösung, welche einen geringen Überschuß von Schwefelsäure enthält, das Eisen durch Ammoniumhyposulfit zur Oxydulstufe, gibt nach einander einen großen Überschuß von Ammoniumformiat und Ammoniumhyposulfit hinzu und erhitzt zum Sieden. Das Aluminium fällt als basisches Formiat aus, das Eisen bleibt in Lösung. Man trocknet den Niederschlag und glüht ihn unter Zusatz von Salpetersäure und fällt das Eisen im Filtrat durch Schwefelammon.

*Tannin zur Bestimmung des Aluminiumoxyds*. Robert E. Divine<sup>4</sup> empfiehlt die Verwendung des Tannins zur Bestimmung von Tonerde, weil der so erhaltene Niederschlag besser abzufiltrieren und auszuwaschen sei. Sind noch andere Salze in beträchtlicher Menge vorhanden, so ist immer eine doppelte Fällung des Aluminiums geboten. Werden z. B. zu einer Lösung von annähernd 0,1 g Aluminiumoxyd 2 ccm einer  $2\frac{1}{2}$  %ig. Gerbsäurelösung, hierauf Ammoniak in geringem Überschuß gegeben und wird sodann gekocht, bis der Ammoniakgeruch fast verschwunden ist, so scheidet sich die Tonerde in einer Form aus, welche an der Saugpumpe leicht abzufiltrieren und auszuwaschen ist. Zur Beseitigung etwaiger Zweifel, ob bei Gegenwart beträchtlicher Mengen von Kalk und

1. Apoth.-Ztg. 1905, 47.

2. Zeitschr. f. anorg. Chem. 1905, 423.

3. Compt. rendus 138, 146–47.

4. Journ. Soc. Chem. Ind. Vol.

XXIV, 1905, 11; d. Pharm. Ztg. 1905, 247.

Magnesia das Tannin deren Trennung beeinflusse, sind Versuche mit Mischungen nachstehender Lösungen gemacht worden: 1. Normalaluminiumchlorid (0,095 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in 25 ccm), 2. Normalkalklösung (0,1 g CaO in 25 ccm), 3. Normalmagnesiumlösung (0,1 g MgO in 25 ccm) und 4. Lösung von je 40 g Kalium- und Natriumchlorid in einem Liter Wasser. Die Resultate waren in jeder Beziehung befriedigend. Kleine Mengen Eisen in Tonerde niedergeschlagen beeinflussen die Filtration nicht.

Die Bestimmung der an Aluminium gebundenen Säuren geschieht nach O. Schmatolla<sup>1</sup> am besten durch Titration mit Sodalösung, indem man von Anfang an in der Siedehitze titriert, gegen Ende unter verstärktem Erhitzen bis zur deutlichen Rotfärbung des Phenolphthaleins, nötigenfalls unter darauffolgender Rücktitration mit einer Säure. Beim Sulfat trägt man der unvollkommenen Zersetzung dadurch Rechnung, daß man, sofern man ein neutrales Aluminiumsulfat titriert, die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter um  $\frac{1}{140}$  erhöht. Bei den Acetaten, Nitraten und Chloriden ist infolge der Flüchtigkeit der Säuren von vornherein ein Überschuß an Soda angezeigt, der zurücktitriert wird.

Über Aluminiumkarbonat; von A. Gawalowski<sup>2</sup>. Es ist Verf. gelungen, ein Verfahren ausfindig zu machen, um ein Aluminiumkarbonat darzustellen, das unbegrenzt haltbar ist. Dieses Präparat ist weiß, sehr leicht pulverisierbar, geschmacklos, innerlich leicht resorbierbar, ein äußerst mildes Styptikum und Adstringens, demnach für Augenpulver, Kropfbehandlung, als Antidiarrhoikum, Mittel gegen Blutbrechen und Hautausschläge, Fuß- und Achselweiß etc. geeigneter als andere Aluminiumpräparate.

### Eisen.

Die Bestimmung des Eisens nach dem D. A.-B. IV., d. h. nach der Jodkaliummethode, wurde von J. van Itallie<sup>3</sup> daraufhin nachgeprüft, ob Zeit und Wärme auf die Genauigkeit der Methode von besonderem Einfluß seien. Es ergab sich, daß die vorgenommene Erwärmung der Mischung auf 50° am Ende der Reaktion auf das Endresultat ohne Einfluß blieb. Dagegen wurde dasselbe um ein Geringes erhöht (von 14,93 % auf 14,99 %), wenn die Einwirkung des Jodkaliums nicht nur eine, sondern 24 Stunden dauerte. Für die Praxis genügt es aber, wenn man dieselbe auf sechs Stunden bemißt.

Über Ferrum reductum; von C. Hartwich<sup>4</sup>. Verf. teilt einige Beobachtungen über die leichte Zersetzlichkeit resp. Oxydierbarkeit des Ferrum reductum mit. Ein frisch im Laboratorium hergestelltes Präparat, welches 94,87 % metallisches Eisen enthielt, wurde in zwei Portionen geteilt, die eine (a) sorgfältig getrocknet

1. Ber. d. D. Chem. Ges. 1905, 985.

2. Pharm. Post 1905, 250.

3. Pharm. Weekbl. 1905, No. 41; d. Pharm. Ztg. 1905, 1009.

4. Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1905, 442.

in einem gut verschlossenen Gefäße vor Licht geschützt aufbewahrt, die zweite (*b*) blieb in einem Gefäße, das nur mit einem Wattepfropf verschlossen war, stehen. Der Gehalt an metallischem Eisen wurde alle Monate während des Wintersemesters durch Dersiph festgestellt, das Resultat war folgendes:

	<i>a</i>	<i>b</i>
3. 11. 1904 . . .	94,87	94,87
6. 12. 1904 . . .	93,20	90,08
12. 1. 1905 . . .	92,31	88,73
9. 2. 1905 . . .	91,53	88,34
9. 3. 1905 . . .	90,69	87,13.

Leider war das Material damit zu Ende, es unterliegt also wohl keinem Zweifel, daß auch Muster *a* im April unter die zulässige Minimalgrenze, z. B. des Deutschen Arzneibuches, die rund 90 % beträgt, heruntergegangen sein würde, während *b* die untere Grenze der Pharm. Helv. III, die 88 % verlangt, schon passiert hatte.

Die Bestimmung des metallischen Eisens im *Ferrum reductum* führte F. Barmwater<sup>1</sup> in der Weise aus, daß der mittels verdünnter Schwefelsäure entwickelte Wasserstoff in eigens konstruiertem Apparate gemessen und darnach der Eisengehalt berechnet wurde.

Zur Bestimmung des Eisens im *Ferrum reductum* empfiehlt Christensen<sup>2</sup> das alte Verfahren mit Eisenchlorid ( $\text{Fe} + 2\text{FeCl}_3 = 3\text{FeCl}_2$ ) in folgender Form anzuwenden. Etwa  $\frac{1}{2}$  g genau gewogenes *Ferrum reductum* wird in einen vorher mit Kohlensäure gefüllten 100 ccm Kolben gebracht, etwa 50 ccm säurefreier Eisenchloridlösung (1 : 10) hinzugegeben und der Kolben wiederholt während 15 bis 20 Minuten geschüttelt, entweder unter Verschließen des Kolbens oder unter fortgesetzter langsamer Kohlensäurezu-leitung. Dann wird der Kolben bis zur Marke mit ausgekochtem Wasser aufgefüllt, umgeschüttelt und bis zum folgenden Tage stehen gelassen. Nach erfolgter Klärung werden 10–20 ccm mit  $\frac{1}{10}$ -N.-Kaliumpermanganatlösung titriert.

Zum Nachweis kleinster Mengen Eisen bedient man sich mit Vorteil statt des Rhodankaliums, weil die mit diesem und Eisenoxydsalzen eintretende Färbung nicht sehr beständig ist, einer Lösung von 0,5 g Aceton in 100 g Wasser oder Alkohol; dieses Reagens gibt mit Eisensalzen eine sehr beständige rotbraune Färbung. Die Eisenlösung darf schwach sauer sein, die Temperatur ist ohne Einfluß, ebenso die Anwesenheit irgend anderer Substanzen mit Ausnahme von Verbindungen der Oxyde des Stickstoffs. Diese neue Methode gibt sehr gute Resultate mit Mengen Eisen, die zwischen 0,000002 g und 0,0006 g schwanken. Übersteigt das in 50 ccm vorhandene Eisen letztere Zahl erheblich, dann ist die nach dem Neßler'schen Prinzip mit einer titrierten Eisenlösung auszuführende quantitative Bestimmung nicht mehr genau. Zum Nachweis von Eisen im Wasser dampft man 100 ccm zur Trockne

1. Zeitschr. f. analyt. Chem. 1905, 541.

2. Ebenda 1905, 535.

ein; ist die Eisenmenge beträchtlich, so verdünnt man vorher auf 500 ccm oder 1 Liter und verwendet davon 100 ccm, nimmt den Verdunstungsrückstand in einigen Tropfen Schwefelsäure auf, gibt einen Tropfen Salzsäure zu, füllt auf 50 ccm auf, filtriert wenn nötig und setzt 2 ccm des Reagens zu<sup>1</sup>.

*Die Bestimmung kleiner Mengen von Eisen* hat J. W. Leather<sup>2</sup> mit Lovibonds Tintometer ausgeführt. Er benutzte hierzu Ferrocyanid und Thiocyanat. Für die Bestimmungen wurden je ein Tropfen konzentrierte Salzsäure und ein Tropfen 10%ig. Ferrocyanidlösung zu 20 ccm der Lösung gegeben. Bei Thiocyanat wurden die Messungen in derselben Weise mit Ammonium + Salzsäure vorgenommen. Von den zwei Reaktionen ist das Thiocyanat vielleicht vorzuziehen. Es ist bei kleinen Eisenmengen empfindlicher, selbst 0,00001 g können mit sehr beträchtlicher Genauigkeit noch bestimmt werden. Ein weiterer Vorteil liegt darin, daß zur Vergleichung der Farbe des Ferrithiocyanats nur rotes und gelbes Glas nötig ist, während man für Ferrocyanid auch noch ein blaues Glas haben muß. Dem Ferrocyanid muß 5–10 Minuten Zeit zur vollständigen Farbenentwicklung gelassen werden, bei Thiocyanat scheint die Reaktion fast augenblicklich einzutreten. Die normale Farbe von Ferrocyanid wird theoretisch bei der Gegenwart von zwei Molekülen Ferrocyanid auf ein Atom Eisen erzeugt, es muß jedoch auch etwas freie Salzsäure vorhanden sein. Von dem Thiocyanat sind etwa 100 Moleküle auf ein Atom Eisen nötig, um die volle Farbenstärke zu bekommen. Da die Theorie nur 12 Moleküle zur Bildung von  $9\text{NH}_4\text{CSN}_2\text{Fe}(\text{CSN})_3$  verlangt, deutet dies auf die Gegenwart eines Salzes von größerer Komplikation.

*Qualitativer Nachweis von Eisenoxydul neben Eisenoxyd*; von L. Blum<sup>3</sup>. In die mit Schwefelsäure in starkem Überschuß versetzte, auf Eisenoxydul zu prüfende Lösung läßt man einen größeren Kaliumnitratkristall gleiten. Bei nur geringen Mengen vorhandener Eisenoxydulverbindungen zeigen sich bald, vom Salpeterkristall ausgehend, charakteristisch rot gefärbte Streifen, bei größeren Mengen dunkelbraun werdend und die ganze Peripherie des Kristalles einnehmend.

*Titration von Eisenoxydul durch Permanganat in Gegenwart von Salzsäure*. Untersuchungen von Baxter und Zanetti<sup>4</sup> zeigten, daß die Titration der Oxalsäure durch Kaliumpermanganat in Gegenwart von Salzsäure sich auch ohne Zusatz von Manganosalzen ausführen läßt, wenn beim Beginn der Operation die Temperatur der Oxalsäurelösung höher als 70° ist. In der Annahme, daß ein ähnliches Verfahren erfolgreich zur Titration von Eisenoxydul (Ferroeisen) unter denselben Bedingungen anwendbar sei, haben Baxter und Frevert<sup>5</sup> eine Anzahl Versuche ausgeführt, wobei sie zu folgenden Resultaten kamen: 1. Selbst bei den höchstmöglichen Temperaturen ist die genaue Bestimmung des Eisenoxyduls

1. Journ. de Pharm. d'Anvers 1905, 141; d. Pharm. Centralh. 1905, 961.

2. Journ. Soc. of Chem. Ind. Vol. XXIV, 385/7; d. Pharm. Ztg. 1905, 608.

3. Zeitschr. f. analyt. Chem. 1905, 10.

4. Amer. Chem. Journ. 1905, 33, 500.

5. Ebenda 1905, 34, 109; d. Pharm. Ztg. 1905, 780.



durch Titration mit Permanganat in Gegenwart von Salzsäure ohne Zusatz von Manganosalzen nicht möglich. 2. Die bei 80–90° C. erhaltenen Resultate sind etwa 0,3 % zu hoch, in dieser Weise ausgeführte Titrations können mit beträchtlicher Genauigkeit verbessert werden durch eine negative Korrektur von 0,3 %, wenn die Konzentration der Salzsäure nicht zu groß ist. 3. Wurde gefunden, daß mit Ausnahme der Temperaturen nahe bei 95° C. ein Zusatz von 0,5 g Manganochlorid ungenügend ist, den Fehler vollständig zu beseitigen; 1 g dieses Salzes gibt aber bei allen Temperaturen genaue Resultate. Andererseits genügen jedoch 0,5 g Manganosulfat. 4. Die früher aufgestellte Hypothese, daß bei der Titration von Oxalsäure und Eisenoxydul (Ferroeseisen) in salzsauren Lösung durch Permanganat der Fehler in Abwesenheit von Manganosalzen durch Bildung von unterchloriger Säure und deren Verflüchtigung aus der Lösung entstehe, findet weitere Unterstützung.

*Über die Oxydationswirkungen des Eisenchlorids im Sonnenlicht* berichtete Benrath<sup>1</sup>. Verf. fand, daß Methylalkohol unter geeigneten Bedingungen unter Reduktion des Eisenchlorids zu Eisenchlorür Formaldehyd bildet, wobei gleichzeitig noch Chloromethyl und Chlormethylalkohol entstand. Aus Formalin scheidet Eisenchlorid zuerst weiße Flocken von Trioxymethylen ab, später tritt Bildung von Ameisensäure ein. Ameisensäure wird durch Eisenchlorid zu Kohlensäure oxydiert, Aethylalkohol bildet Chloräthyl, Aethyläther gibt salzsauren Aldehyd  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{Cl}$  neben Aethylchlorid oder Butan, Acetaldehyd wird zu Essigsäure oxydiert.

*Über eine Farbenreaktion für Eisenchloridlösungen* berichtete Th. Dunlop<sup>2</sup>. Versetzt man einen Tropfen Liquor Ferri sesquichlorati mit etwa 15 ccm Wasser und 15 ccm Glyzerin, so färbt sich die Mischung gelb. Die gleiche Reaktion geben auch andere Eisenoxydsalze, nicht aber Eisenoxydulsalze.

*Zur Bestimmung des Eisenchlorids im Liquor Ferri sesquichlorati* empfiehlt B. Moreau<sup>3</sup> eine Methode. Eine bestimmte Menge des Liquors wird mit Salzsäure angesäuert, mit etwa 0,1 g Natriumsalizylat versetzt und 10 Tropfen einer 10 %igen Kupfersulfatlösung hinzugefügt und darauf mit  $\frac{1}{10}$ -N-Thiosulfatlösung bis zum Verschwinden der violetten Färbung tropfenweise versetzt. Der Methode liegt folgende Reaktion zugrunde:  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaCl} + 2\text{FeCl}_2$ . Diese Reduktion findet nur bei Siedehitze statt, läßt sich aber auch in der Kälte leicht bewirken durch Zusatz von wenig Kupfersulfat. Von dem Liquor Ferri sesquichlorati des D. A.-B. IV würden bei richtigem Gehalte 54,166 g 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -N-Thiosulfatlösung entsprechen.

*Über die Schwefelbestimmung im Eisen*; von J. Petrén<sup>4</sup>. Verf. hat die verschiedenen Methoden nachgeprüft. Die Methoden, bei denen Schwefel direkt zu Schwefelsäure oxydiert wird, ohne

1. Journ. f. prakt. Chem. 1905, No. 17.

2. Pharm. Journ. 1905,

No. 1810.

3. Bull. des scienc. pharmacol. 1904, No. 1.

4. Chem.-

Ztg. 1905, Rep. 824.

daß eine Trennung vom Eisen stattfindet, sind die genauesten, aber sie dauern am längsten. Diejenigen, bei denen der Schwefel als Schwefelwasserstoff entwickelt und in verschiedenster Weise bestimmt wird, sind am schnellsten ausführbar, zwar nicht ganz genau, werden aber im Hüttenbetrieb viel verwendet. Bei der ersten Gruppe ist nach den Versuchen des Verf.s die Oxydation mittels Königswasser oder Salzsäure und Kaliumchlorat auszuführen. Baryumsulfat wird besser in der Kälte gefällt, die Flüssigkeit muß viel Salzsäure (5—10 ccm auf 200 ccm) enthalten und 24—48 Stunden stehen, wobei  $\text{BaSO}_4$  quantitativ und ohne Verunreinigung durch Eisensalze ausfällt.

*Einen Apparat zur Bestimmung des Schwefels in Eisen und Stahl konstruierte A. Kleine<sup>1</sup>. Der Apparat kann von der Firma Ströhlein & Cie. in Düsseldorf bezogen werden.*

*Einwirkung von verdünnten Säuren auf Schwefeleisen.* A. Lipschitz und R. v. Haßlinger<sup>2</sup> haben sowohl chemisch, als auch physikalisch nachgewiesen, daß reines Schwefeleisen in verdünnten Säuren in der Kälte gänzlich unlöslich oder nur in unmeßbar kleiner Geschwindigkeit löslich ist. Die Entwicklung von Schwefelwasserstoff durch Einwirkung von verdünnten Säuren auf Schwefeleisen in der Kälte ist darauf zurückzuführen, daß ein hierbei vorhandener minimaler Bestandteil an Eisen primär in Lösung geht. Der hierbei frei werdende Wasserstoff reduziert das Schwefeleisen zu Schwefelwasserstoff und Eisen, wobei letzteres die Reaktion im Gange erhält und gewissermaßen die Rolle eines Katalysators übernimmt.

*Darstellung von löslichen, Eisen und Arsen enthaltenden Verbindungen.* Das Patent betrifft die Darstellung trockener, löslicher Eisen und Arsen enthaltender Verbindungen von hohem therapeutischem Werte, aus natürlichen Ferrokarbonaten, wie Spateisenstein, oder durch Eindampfen von natürlichen Mineralwässern, welche diese Elemente enthalten, z. B. Levicowasser. Das fein gepulverte Spateisenerz wird mit einer Lösung von Glycerinarsensäure in einem evakuierten Gefäße erhitzt, bis sich kein Kohlendioxyd mehr entwickelt. Die Glycerinarsensäure wird dargestellt durch Erhitzen eines Gemisches aus molekularen Mengen Glycerin und Arsensäure. Die Flüssigkeit wird unter Vakuum filtriert und das Filtrat in geschlossenen Gefäßen eingedampft, durch die ein langsamer Strom eines neutralen Gases (Kohlendioxyd) geleitet wird. Die genannten Mineralwässer geben, in ähnlicher Weise eingedampft, ebenfalls lösliche Präparate. Engl. Pat. 21382. Chemische Werke Hansa G. m. b. H., Hemelingen b. Bremen<sup>3</sup>.

*Darstellung einer löslichen Eisenarsenverbindung.* Nach vorliegender Erfindung erhält man Trockenrückstände, in welchen Arsen und Eisen in der ursprünglichen Verbindungsform enthalten sind, und welche sich in Wasser vollständig lösen, wenn man na-

1. Chem.-Ztg. 1905, 1129; d. Pharm. Ztg. 1905, 1033, Abbild.

2. Chem.-Ztg. 1905, 23.

3. Ebenda 1905, 126.

türliches Arseneisenwasser bei nicht zu hoher Temperatur und unter Luftabschluß, am besten im Vakuum und unter Zuleiten eines schwachen Stromes eines inerten Gases eindampft. Wählt man als solches Gas Kohlensäure, so wird dem Entweichen von Kohlensäure vorgebeugt. Im anderen Falle ist zur Auflösung kohlensäurehaltiges Wasser zu verwenden. Beispielsweise wird Levicowasser in einem Vakuumverdampfapparate bei 50–60°, während ein schwacher Kohlensäurestrom hindurchgeht, zur Trockne gebracht. Das Trocknen muß fortgesetzt werden, bis keine Feuchtigkeit mehr entweicht. An Stelle des Levicowassers können andere Arseneisenwässer Verwendung finden, z. B. Roncegnowasser, Guberquelle. D. R.-P. 157373. Zus. zum Pat. 138754<sup>1</sup>. Chemische Werke Hansa, G. m. b. H., Hemelingen bei Bremen<sup>2</sup>.

*Ferrum carbonicum für Kapselfüllungen*, wie sie z. B. unter dem Namen Plenulae Blandii in neuerer Zeit in den Handel gebracht werden, erhält man nach S. Gadd<sup>3</sup> am besten aus Ferrosulfat, Natriumbikarbonat, Glykose und Wasser, indem man nach der Vorschrift der amerikanischen Pharmakopöe, welche derjenigen des D. A.-B. IV im wesentlichen gleichkommt, zunächst Ferrokarbonat fällt und auswäscht, dieses aber dann nur abpreßt und den Preßrückstand mit 5 % Glykose mischt. Die Mischung stellt man 7 Tage beiseite, zieht das Wasser, welches sich noch darüber angesammelt hat, ab, und erhält so ein zur Füllung geeignetes Präparat, welches etwa 60 % Ferrokarbonat enthält.

### Mangan.

*Interessante Reaktionen des Kaliummanganats und -Permanganats* hat A. Gawalowski<sup>4</sup> beschrieben. So entwickeln wässrige Lösungen von Kaliumpermanganat mit Eisenchlorid ein sehr reines Sauerstoffgas. Gleichzeitig bleibt  $\text{FeCl}_3 + 4\text{Fe}(\text{OH})_3$ , also ein Liquor Ferri oxychlorati, zurück. Weiterhin beobachtete Verf., daß eine wässrige Lösung von Alkalipermanganat bei Zusatz von Quecksilbermetall nach und nach in eine tief violettblaue Verbindung nicht näher bekannter Zusammensetzung übergeht. Wird aber außerdem auch Kalilauge zugesetzt, so verwandelt sich das Permanganat in kürzerer oder längerer Zeit in ein sattgrünes Manganat, und zwar entsteht bei überschüssigem Kalihydroxyd nur Alkali- bzw. nur Kaliummanganat ( $\text{MnO}_4\text{K}_2$ ), dagegen bei geringem Kaliumhydroxydzusatz ein Doppelsalz des Kaliummanganates und Quecksilbermanganates unter gleichzeitiger Abscheidung eines schwärzlichen Bodensatzes, der wahrscheinlich als Hydrargyromanganat zu bezeichnen ist.

*Bestimmung von Kaliumpermanganat in Gegenwart von Kaliumpersulfat.* J. A. Newton Friend<sup>5</sup> zeigte, daß kleine Mengen

1. Dies. Bericht 1908, 194.

2. Apoth.-Ztg. 1905, 28.

3. Arbeit. der Brit. Pharmac. Conference; d. Pharm. Ztg. 1905, 705.

4. D.-Amer. Apoth.-Ztg. 1905, No. 8; d. Pharm. Ztg. 1905, 474.

5. Proc. Chem. Soc. Vol. 21, 1905, 133; d. Pharm. Ztg. 1905, 603.

Kaliumpermanganat in Gegenwart von Kaliumpersulfat jodometrisch korrekt zu bestimmen sind, wenn nachstehende Vorsichtsmaßregeln beobachtet werden: 1. Die Lösung muß vor dem Jodzusatz wenigstens auf 150 ccm verdünnt werden. 2. Es soll sehr wenig mehr Jod, als zur Reduktion des Permanganats nötig ist, zugesetzt werden. 3. Die Säure soll auf ein Minimum reduziert werden. Auf diese Weise lassen sich kleine Mengen Permanganat in Gegenwart von bis 0,08 g Persulfat bestimmen.

### Kobalt, Nickel.

*Die Bestimmung des Kobalts auf jodometrischem Wege;* von Barbieri und Galeati<sup>1</sup>. Die grünen Flüssigkeiten, welche sich bilden, wenn Kobaltoxydulsalze mit Kaliumbicarbonat und Wasserstoffsuperoxyd versetzt werden, enthalten dreiwertiges Kobalt. Wenn der so oxydierten Kobaltlösung nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Essigsäure eine Jodkaliumlösung hinzugefügt wird, so wird für 1 Atom Kobalt 1 Atom Jod freigemacht. Nach Zufügung der Jodkaliumlösung wird der Überschuß des Wasserstoffsuperoxyds mittels Mangandioxyds unter Erwärmen verjagt, dann das Jod in bekannter Weise volumetrisch bestimmt. Da die Nickeloxydsalze unter den obigen Umständen nicht oxydiert werden, ist die Methode auch bei Gegenwart von Nickelsalzen brauchbar.

### Chrom.

*Kolorimetrische Bestimmung des Chroms;* von A. Moulin<sup>2</sup>. Die von Cazeneuve zuerst beobachtete purpurviolette Färbung einer Chromsäure- oder Chromatlösung durch Diphenylcarbazonacetat läßt sich sehr gut für eine kolorimetrische Chrombestimmung verwenden. Erforderlich ist eine 1%ige alkoholische Diphenylcarbazonlösung aus 2 g Diphenylcarbazon, 10 g Essigsäure und 90%igem Alkohol ad 200 ccm, und eine 0,05%ige, wässrige Chromsäurelösung (1 ccm = 0,000026 g Cr.). Zur Ausführung der Bestimmung löst man 0,25–0,5 g der Probe auf, überführt das vorhandene Chromsalz durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Gegenwart von überschüssiger Kalilauge in Chromat, filtriert, wäscht das Filter aus, neutralisiert genau mit Essigsäure und füllt auf 100 oder 200 ccm auf. Man bringt nun in eine Reihe von 100-ccm-Zylindern je 2 ccm Diphenylcarbazonlösung und ca. 70 ccm Wasser, läßt dann in einige der Zylinder wachsende Mengen der Chromsäurelösung (0,5, 1, 1,5 ccm u. s. f.), in die anderen Zylinder bestimmte Mengen der zu untersuchenden Flüssigkeit einlaufen, füllt sämtliche Zylinder auf 100 ccm auf und vergleicht nach 20 Minuten die Intensität der Färbung. Gute Dienste leistet hierbei ein Dubosc'scher Kolorimeter.

1. Chem.-Ztg. 1905, 672.  
81, 295–96.

2. Bull. de la Soc. chim. de Paris (3)

## Radioaktive Stoffe.

*Über einige radioaktivierte Stoffe und deren Verwendung* berichteten A. v. Poehl und J. v. Tarchanoff<sup>1</sup>.

*Über radioaktive Mineralien*; von J. Strutt<sup>2</sup>. Verf. hat 22 radioaktive Mineralien untersucht mit der Absicht, die in ihnen enthaltenen Mengen von Thor, Uran, Radium und Helium zu bestimmen. Die Mengen von Thor und Radium wurden mit Hilfe von radioaktiven Emanationen bestimmt; das Uran wurde durch chemische Analyse bestimmt, das Helium durch Volummessung des durch die Einwirkung von Schwefelsäure in Freiheit gesetzten Gases. Radium und Uran waren immer zusammen und annähernd in demselben Verhältnis anwesend. Thoriummineralien wurden immer uran- und radiumhaltig gefunden, obgleich das Uran nicht der Thormenge proportional war. Verf. vermutet, daß sich Thor in Uran und Helium umwandelt, denn alle Mineralien, welche mehr als eine Spur Helium enthalten, enthalten auch Thor.

## Blei.

*Über die Bestimmung des Bleis in den Legierungen von Zinn und Blei*; von S. Grimaldi<sup>3</sup>. Für den Hygieniker besitzt die Bestimmung des spez. Gewichtes solcher Legierungen einen wichtigen Anhaltspunkt für die Beurteilung der vorhandenen Bleimenge, obgleich die oft vorhandenen Beimengungen von Antimon, Kupfer, Eisen u. s. w. und etwaige Porositäten, Blasen, Sprünge u. dergl. nicht zu vernachlässigende Fehlerquellen bilden. In der Tat leistete die Bestimmung des spez. Gewichtes bei der Analyse von Kühlgefäßen gute Dienste.

*Zur Prüfung pharmazeutischer Präparate auf Blei* schlug Ch. A. Hill<sup>4</sup> eine kolorimetrische Methode vor, welche gestattet, die meist sehr geringen Mengen des Metalles annähernd quantitativ zu bestimmen. Dieselbe beruht darauf, daß man in der zu prüfenden Lösung das Blei als Sulfid in bekannter Weise fällt und die so erhaltene gefärbte Flüssigkeit mit einer Testflüssigkeit mit bekanntem Bleigehalt vergleicht. Kennt man z. B. die Färbung, welche 12 g einer Substanz durch Schwefelwasserstoff erleiden, so löst man 2 g derselben und fügt nun soviel eingestellter Bleilösung zu, bis die erwähnte Färbung erreicht ist. Die Anzahl der Kubikzentimeter verbrauchter Bleilösung gibt dann an, wieviel Blei in  $12 - 2 = 10$  g der zu prüfenden Substanz vorhanden gewesen ist. Dabei muß aber auf einige Nebenumstände Rücksicht genommen werden, die Hill in seiner Arbeit sehr ausführlich behandelt. Vor der störenden Wirkung von Eisen und Kupfer und etwaiger Löslichkeit des Bleisulfids in sauren Flüssigkeiten schützt

1. Berl. klin. Wochenschr. 1905, 457.

2. Chem.-Ztg. 1905, 312.

3. Atti Accad. Fisiocr. Siena XVI, No. 7; d. Biochem. Centralbl. 1905, 254.

4. Chem. and Drugg. 1905, No. 1811; d. Pharm. Ztg. 1905, 270.

man sich durch Zusatz von Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion und Zufügung von ein wenig Cyankalium. Zur Fällung bedient man sich am besten einiger Tropfen Schwefelnatriumlösung, da die Alkalisulfide bräunliche Färbungen geben, die sich leichter vergleichen lassen, als die durch Schwefelwasserstoff erzeugten grauschwarzen Niederschläge. Als Vergleichslösung dient eine Lösung aus Bleinitrat, von der jedes Kubikzentimeter 0,00001 g Pb enthält. So verdünnte Lösungen sind aber nicht lange haltbar. Man mischt sie deshalb besser bei Bedarf jedesmal frisch aus einer etwa 100fach stärkeren Bleinitratlösung, die, wenn sie ein wenig sauer gehalten wird, lange Zeit haltbar ist. Da frisch bereitete Cyankaliumlösung auch eine gewisse Färbung mit Bleisalzen liefert, empfiehlt es sich, immer ältere Lösungen anzuwenden.

*Verwendung des Bleisuperoxyds in der Analyse;* von St. Bogdan<sup>1</sup>. Bringt man eine wässrige oder alkoholische Schwefelwasserstofflösung mit pulverisiertem Bleisuperoxyd im Überschusse zusammen, so wird sämtlicher Schwefelwasserstoff als Schwefelblei entfernt. Das Gleiche ist der Fall mit Schwefelammon, welches durch das Bleisuperoxyd im Sinne der (wahrscheinlich noch komplizierteren) Gleichung  $2\text{NH}_4\text{SH} + \text{PbO}_2 = \text{PbS} + \text{NH}_4\text{OH} + \text{S}$  zersetzt wird. Bei dieser Reaktion tritt nach den Beobachtungen von Vrazin starke Wärmeentwicklung auf, die sich bis zur Feuererscheinung steigern kann, wenn konzentrierte Schwefelammonlösungen auf einmal mit einem Überschusse von Bleisuperoxyd versetzt werden. — Diese energisch zersetzende Wirkung des Bleisuperoxyd auf Schwefelwasserstoff kann in der Analyse mit Vorteil zur Entfernung des Schwefelammons aus dem Filtrat der Schwefelammongruppe dienen. Man hat nur nötig, die betreffende verdünnte Lösung einige Minuten mit überschüssigem, pulverisiertem Bleisuperoxyd auf dem Wasserbade zu erwärmen, um den Schwefelwasserstoff bis auf die letzte Spur zu entfernen. Ein Mitreißen von Calcium, Baryum und Strontium findet nicht statt.

*Volumetrische Bestimmung des Bleiperoxyds in der Mennige.* 0,5 g der feingebeutelten Mennige übergießt man in einem kleinen Erlenmeyerschen Kolben mit wenig Wasser, läßt aus einer Bürette 25 ccm einer  $\frac{1}{10}$  N-Natriumthiosulfatlösung zufließen, fügt dann 10 ccm einer annähernd 20%ig. (höchstens 40%ig.) Essigsäure hinzu und bringt die Substanz durch Schütteln in Lösung. Dann gibt man 10 ccm einer 10%ig. Jodkaliumlösung, sowie 2—3 ccm Jodzinkstärkelösung hinzu und titriert das überschüssige Thiosulfat mit  $\frac{1}{10}$  N-Jodlösung zurück. Die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter der Thiosulfatlösung multipliziert mit 2,39 (239 = Molekulargewicht des Bleiperoxyds) gibt den Prozentgehalt der Mennige an Bleiperoxyden. Das Ende der Reaktion erkennt man daran, daß die durch das ausgeschiedene Jodblei zitronengelb gefärbte Flüssigkeit durch die gebildete Jodstärke in ein schmutziges Dunkelgelb umschlägt<sup>2</sup>.

1. Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 29, 594—97.  
industrie- u. Gewerbeblatt 1905, 61; d. Pharm. Centralh. 1905, 686.

2. Bayer. In-

### Silber.

*Speicherung von gewissen Schwermetallsalzen in den Zellen. Zusammenhang der intensiven Giftwirkungen des Höllensteins und des Sublimates u. s. w. mit dieser Speicherung;* von Th. Bokorny<sup>1</sup>,

*Zur Kenntnis des kolloidalen Silbers* brachten Gutbier und Hofmeier<sup>2</sup> noch verschiedene Mitteilungen. Es gibt vier allotrope Formen des Silbers: weißes, blaues, rotes und gelbes Silber. Ersteres ist im reflektierten Lichte fast weiß, im durchfallenden fast undurchsichtig, die 3 anderen Formen in obiger Reihenfolge: goldgelbblass, indigoblaurot, indigoblaugelb. Alle vier Modifikationen des Silbers sind in Gestalt von Suspensionen in Wasser erhalten worden; aber nur die Suspensionen von »blauem« und »rotem« Silber sind beständig, sie stellen die kolloidalen Silberlösungen dar. Weißes Silber wird bei der Behandlung von blauem und rotem Silber mit großen Mengen starker Säuren gebildet und entsteht demnach immer, wenn Silber durch Reduktionsmittel aus stark sauren Lösungen gefällt wird. Blaues Silber erhält man stets, wenn man in neutraler oder alkalischer Lösung bei Gegenwart geringer Mengen von Elektrolyten und ohne zuviel organische Substanz reduziert. — Kolloidale Lösungen von rotem Silber können gewonnen werden durch Reduktion einer Silbernitratlösung mittels Ferrocitrat bei Gegenwart von etwas freiem Alkali. Wird freies Alkali nicht zugesetzt, so ist die Lösung blau.

### Kupfer.

*Zum Nachweis von Ferrosulfat im Kupfersulfat* verfährt man nach Laible<sup>3</sup> zweckmäßig folgendermaßen: Eine ca. 10%ige Lösung des zu untersuchenden Kupfersulfates versetzt man zur Überführung des Ferro- in das Ferrisalz mit etwas Chlorwasser und fügt einige Tropfen eines ca. 20%ig. Natriumsalizylatlösung hinzu. Enthält das Kupfersulfat Eisensulfat, so erhält man schwach blauviolette Farbe bei einem Gehalt von ca. 0,01% Ferrosulfat, eine dunkel bordeauxrote bei mehr als 1% Ferrosulfat. Ist kein Ferrosulfat zugegen, so erhält man eine hellgrüne Lösung.

### Gold.

*Quantitative Bestimmung des Goldes;* von Carl Goldschmidt<sup>4</sup>. Gold läßt sich quantitativ abscheiden aus seinen Salzlösungen bei Gegenwart und bei Abwesenheit anderer Metalllösungen durch Kochen der Lösungen in Gefäßen von Nickel und seinen Legierungen. Es scheidet sich als bräunliches Pulver quantitativ aus.

*Über die quantitative Trennung des Goldes von anderen Metallen durch Hydrazin- bzw. Hydroxylamin-Salze* berichteten

1. Pharm. Centralh. 1905, 605.  
3. Südd. Apoth.-Ztg. 1905, No. 5.

2. Ztschr. anorg. Chem. 1905, 77.  
4. Pharm. Centralh. 1905, 736.

P. Jannasch und O. v. Mayer<sup>1</sup>. Gold wird durch Hydrazinsalze (vornehmlich durch das Chlorhydrat, Sulfat) in jeder Lösung — in neutraler, saurer oder alkalischer — quantitativ gefällt. Ebenso in salzsaurer Lösung durch Hydroxylamin. Es wurden mit den besten Erfolgen durch Hydrazinchlorhydrat event. durch Hydroxylaminchlorhydrat in salzsaurer Lösung die Trennungen von K, Na, Ba, Sr, Co, Mg, Al, Cr, Zn, Mn, Fe, U, Ni, Co, Cd, Hg, Pb und Cu bewerkstelligt. Nur die Trennung von Gold und Zinn ließ sich nicht exakt durchführen, da in dem Niederschlage dem Golde immer mehr oder weniger Zinn beigemischt blieb.

*Zur quantitativen Bestimmung von Gold und Platin* erhitzt man nach Faktor<sup>2</sup> die Chloridlösung mit Magnesiumband, wodurch unter Wasserstoffentwicklung das Gold oder Platin ausgefällt wird. Wenn die Wasserstoffentwicklung nachgelassen hat, gibt man noch etwas Magnesiumband hinzu. Wenn alles Gold oder Platin ausgefällt ist, bleibt dasselbe unverändert glänzend. Um das Magnesium zu lösen, fügt man alsdann etwas Salzsäure hinzu, wäscht alsdann das übrig bleibende Metall gut aus, trocknet und wägt.

### Platin.

*Über das Loslösen der Schmelzen vom Platintiegel;* von C. Bender<sup>3</sup>. In Laboratorien, in welchen viele Aufschlüsse mit Soda gemacht werden, nehmen die Platintiegel meist die sonderbarsten Formen an, da die Schmelzen sich bei längerem Gebrauche des Tiegels nur schwer von letzterem loslösen. Die Ursache des Festhaftens der erkalteten Schmelzen ist, wie Verf. beobachtete, die angegriffene, rauh gewordene Oberfläche des Tiegels. Reibt man nach jeder 3. oder 4. Schmelze, je öfter desto besser, den Tiegel zuerst mit feuchtem und dann mit trockenem Seesand aus, bis er einen lebhaften metallischen Glanz zeigt, dann fällt die Schmelze nach dem Erkalten von selbst ab; selbst bei alten, sehr verbogenen Tiegeln tritt dieses noch ein.

*Die Einwirkung der Phosphate auf Platintiegel* beim Erhitzen in Gegenwart von Kohle, welche sich dadurch bemerkbar machte, daß die Tiegel sich äußerst schnell abnutzten, brüchig wurden und Sprünge bekamen, studierte P. Headden<sup>4</sup>, indem er zu ermitteln suchte, ob die Reduktion der Phosphorsäure und die Absorption des freien Phosphors durch das Platin so leicht vor sich gehe, wie es scheint, oder ob die benutzte Flamme nicht teilweise die Ursache der Zerstörung sei. Der erste Versuch wurde mit käuflichem Calciumphosphat  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , der zweite mit Alfalfasamen (Luzerne), wesentlich  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  und  $\text{K}_3\text{PO}_4$ , und der dritte mit gepulverter Tierkohle vorgenommen. Die Phosphate wurden in einem Porzellantiegel mit Holzkohle (wenn nicht schon vorhanden) gemischt,

1. Ber. d. D. chem. Ges. 1905, 2129.  
3. Ztschr. f. angew. Chem. 1905, 1025.

2. Pharm. Post 1905, 175.

4. Proc. of the Colorado Scientific. Soc. 1905, Vol. VIII, 45/49; d. Pharm. Ztg. 1905, 780.



das Platin in die Mischung gesteckt und das Ganze in einem Hoskinschen Glühofen erhitzt. Die erhaltenen Resultate zeigen, daß die Phosphate, selbst die normalen Orthophosphate, beim Erhitzen mit Holzkohle Phosphor freisetzen, welcher sich mit dem Platin verbindet. Die Gegenwart von verhältnismäßig kleinen Phosphormengen genügt, das Platin schmelzbar, kristallisiert und brüchig zu machen.

*Über das Verhalten der Metalle der Platingruppe zu Hydrazin- und Hydroxylaminsalzen* und einige quantitative Trennungen derselben von Gold berichteten P. Jannasch und O. v. Mayer<sup>1</sup>. *Palladium* läßt sich nur durch Hydroxylaminchlorhydrat in salzsaurer Lösung vom Gold trennen, welches quantitativ niedergeschlagen wird. — Ebenso verhält sich *Platin*, welches dann seinerseits aus dem Filtrate vom Golde mit Hydrazinchlorhydrat und überschüssiger Natronlauge unter Erwärmen völlig ausgefällt wird. — *Iridium* läßt sich vermittelst Hydroxylamins in salzsaurer Lösung vom Golde trennen, welches hierbei quantitativ ausfällt. — *Rhodium* läßt sich vom Gold in salzsaurer Lösung durch Hydroxylaminchlorhydrat trennen; aus dem Filtrate vom Goldniederschlage kann dann das Rhodium in natronalkalischer Lösung mit Hydrazin quantitativ gefällt werden.

*Technische Bestimmung von Platinmetallen*; von J. Norden-skjöld<sup>2</sup>. Verf. benutzte zur Fällung des Platins als Metall das Magnesium, da der flockige Niederschlag sich leicht filtrieren ließ und etwa gebildetes Magnesiumoxychlorid leicht durch Zusatz von etwas Salzsäure entfernt werden konnte. Iridium, Rhodium und Ruthenium konnten auch auf diese einfache Weise gefällt werden, doch mußten in diesem Falle gewisse Vorsichtsmaßregeln beobachtet werden. Das direkt gefällte Metall war nämlich nicht so unlöslich in Säure wie Platin; man konnte deshalb nicht in saurer Lösung arbeiten, weshalb der Magnesiumüberschuß und das Oxychlorid dem Niederschlage mitfolgen mußten. Da dieser nach schwachem Glühen absolut unlöslich in Säure blieb, konnten die genannten Verunreinigungen darauf durch Anwendung von Salzsäure entfernt werden. Verf. gab als Grund für dieses Verhalten die Möglichkeit an, daß die erhaltene Fällung nicht nur Metall enthielt, sondern auch Hydrat, welches auch durch direkte Versuche bestätigt schien. Man konnte diese Platinmetalle auch nicht ohne weiteres in der Luft glühen, weil sie leicht während der Abkühlung Sauerstoff aufnehmen (Rhodium und Ruthenium 1 Atom und Iridium  $\frac{1}{2}$  Atom). Um dies zu vermeiden, mußte man im Wasserstoffstrom glühen und den Tiegel in Kohlensäure abkühlen. In der Praxis genügt es in der Regel, Platin von den übrigen Platinmetallen (und Gold) trennen zu können. Die Scheidung gründet sich darauf, daß Iridium, Rhodium und Osmium sich in Königswasser nicht lösen. Osmium wird freilich durch konzentriertes Königswasser oxydiert,

1. Ber. d. D. chem. Ges. 1905, 2131.  
1905, 54.

2. Svensk Kemisk Tidskrift

kann aber als flüchtige Übersmiumsäure entfernt werden und macht daher keine besondere Schwierigkeit. Platin und Palladium lösen sich dagegen auf. Palladium ist auch in anderen Säuren löslich und kann daher von vornherein entfernt werden. Im allgemeinen ist Iridium das Metall, welches am meisten als Verunreinigung in dem im Handel befindlichen Platin vorkommt, dann Rhodium und Ruthenium. Um diese Metalle vom Platin zu scheiden, hatte Verf. verdünntes Königswasser angewandt; hiermit wurde der geglühte Niederschlag sämtlicher Metalle eine bestimmte Zeit behandelt. Es war notwendig, die innig gemischten, fein verteilten Platinmetalle nicht zu lange und zu stark zu glühen, denn alsdann konnten sie teilweise miteinander legiert werden, wodurch ein Teil des Platins in Form von Legierung mit einer größeren Menge Iridium später nicht freigemacht werden konnte.

### c. Organische Chemie.

#### 1. Methanderivate.

##### a. Kohlenwasserstoffe und zugehörige Verbindungen.

Zur Entstehung des Erdöls stellte P. J. Walden<sup>1</sup> folgende Thesen auf: 1. Die Theorie, daß das Erdöl ausschließlich aus Karbiden entstanden sein soll, kann, abgesehen von der zweifellos festgestellten optischen Aktivität des Erdöls nicht zur Erklärung des Mechanismus und Chemismus der Erdölentstehung verwendet werden. 2. Wahrscheinlicher ist die Theorie, daß sich das Erdöl aus organischen Substanzen der Tier- und Pflanzenwelt gebildet habe. 3. Das rohe Erdöl enthält aller Wahrscheinlichkeit nach asymmetrische Kohlenstoff-, Stickstoff- und Schwefelatome. 4. Vom allgemeinen wissenschaftlichen Standpunkte aus verdient die Tatsache der optischen Aktivität des Erdöls eine ganz besondere Aufmerksamkeit, denn dadurch wird zum ersten Male festgestellt, daß noch in prähistorischen Zeiten die organisierte Materie hauptsächlich aus asymmetrischen Molekeln bestanden habe, die sich bis auf den heutigen Tag erhalten haben. 5. Die von Engler verteidigte synthetische Bildung des Erdöls aus organischer Materie kann nur dann angenommen werden, wenn es bewiesen werden würde, daß das synthetische Erdöl ebenso optisch aktiv wirke wie das natürliche. 6. Der weiteren optischen Untersuchung müssen nicht nur das rohe Erdöl, sondern auch alle Anteile und technischen Produkte desselben unterworfen werden.

*Pennsylvanisches Erdöl* untersuchte A. Rakusin<sup>2</sup> auf sein Verhalten gegen polarisiertes Licht. Es erwies sich rechtsdrehend, enthielt im Vergleich von dem zu Baku viermal weniger kohlige Substanzen. Verf. kommt aus seinen weiteren Untersuchungen zu folgenden Schlüssen: 1. Das pennsylvanische Erdöl ist augenschein-

1. Chem.-Ztg. 1904, 574.

2. Ebenda 811.

lich organischen Ursprungs. 2. Das Drehungsvermögen der Erdölfractionen ist ihnen selbst eigen, erscheint also nicht als eine Folge der Reinigung, wie früher angenommen wurde. 3. Da das pennsylvanische Erdöl weniger an kohligen Substanzen enthält, als das von Baku, so ist letzteres wohl älteren Ursprungs.

*Zur Verhinderung der Entzündlichkeit von Benzin* ist ein Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff zweckmäßig, nach R. Pfister<sup>1</sup>

	Gasolin	roher Petroläther
Dichte . . . . .	0,64	0,675
Schmelzpunkt . . . .		
Siedepunkt . . . . .	30° bis 85°	40° bis 180°
Aussehen . . . . .	farblos	wenig fluoreszierend, setzt sehr wenig Harz ab
Brom . . . . .	Absorbiert nichts	Absorbiert Spuren
Schwefelsäure . . . .	Spurenweise Auflösung	Säure färbt sich braun
Petroläther 0,655 . . .		
Chloroform . . . . .	mischbar	mischbar
Tetrachlorkohlenstoff . .	»	»
Schwefelkohlenstoff . .	»	»
Benzol . . . . .	»	»
Terpentinöl . . . . .	»	»
Methylalkohol . . . .	1 Vol. in 2,5 Vol.	1 Vol. in 2,5 Vol.
Äthylalkohol (95°) . . .	1 Vol. Alkohol in 80 Vol.	1 Vol. Alkoh. in 30 Vol.
	mischbar	1 Vol. in 1,5 Vol.
		1 Vol. Alkoh. in 60 Vol.
Amylalkohol . . . . .	»	mischbar
Äther (d. 0,74) . . . .	»	»
Wasserfreier Äther . . .	»	»
Aceton . . . . .	1 Vol. in 3 Vol.	1 Vol. in 3,5 Vol.
	1 Vol. Aceton in 50 Vol.	1 Vol. Aceton in 40 Vol.
Eisessig . . . . .	mischbar	mischbar
Äthylacetat . . . . .	»	»
Amylacetat . . . . .	»	»

1. Pharm. Ztg. 1905, 89.

muß jedoch auf ein Raumteil Benzin 2 Raumteile Tetrachlorkohlenstoff verwendet werden.

**Petroläther und Vaseline.** In einer Arbeit, die gelegentlich der Durchsicht des französischen Arzneibuches entstanden ist, stellte Paul Adam<sup>1</sup> die wichtigsten Eigenschaften der Destillationsprodukte des Petroleums zusammen. Sie sind auf der folgenden Tabelle wiedergegeben:

Petroläther (erhalten durch trockene Destillation)	Vaselinöl	Vaselin für den Winter	Paraffin
0,712	0,875		
60° bis 135°	335° bis 340°	30,8° 360° bis 440°	53° 375° bis 435°
klar, ganz schwach gelblich, setzt mit der Zeit ein ambrifarbenes Harz ab			
Absorbiert 60 %.			
Die Säure absorbiert 21,15 % und wird schwarz. Der Kohlen- wasserstoff färbt sich	Absorbiert nichts, färbt sich		
	mischbar	1 T. lösl. in 1 T.	1 T. lösl. in 6 T.
mischbar	„	1 T. lösl. in T. bei 20°	1 T. lösl. in 5,5 T.
„	„	sehr löslich	1 T. lösl. in 6 T.
„	„	1 T. lösl. in 0,5 T.	1 T. lösl. in 2 T.
„	„	1 T. lösl. in 0,5 T.	1 T. lösl. in 6 T.
„	„	sehr löslich	
1 Vol. in 2 Vol.	fast unlöslich	kaum löslich	unlöslich
1 Vol. Alkoh. in 20 Vol.			
1 „ in 1,75 „	„ „	„ „	unlöslich
1 „ Alkoh. in 40 „			
mischbar	mischbar	1 T. in 16 T.	1 T. in 90 T.
„	sehr löslich	1 T. in 7 T.	wenig löslich
„	mischbar	1 T. in 1 T. b. 18°	1 T. in 7 T.
„	sehr wenig lösl.	1 T. in 100 T.	sehr wenig lösl.
„	sehr löslich	kaum löslich	kaum löslich
„	außerordtl. lösl.	1 T. in 15 T.	1 T. in 75 T.
„	mischbar	1 T. in 8 T.	1 T. in 17 T.

1. Journ. de Pharm. et Chim. 1905, 241; d. Pharm. Centralh. 1905, 740.

*Die Wertbestimmung der Vaselinearten des Handels* behandelte eine Arbeit von Enell<sup>1</sup>. Verf. zeigte, daß nicht immer die sogen. Naturvaseline des Handels für pharmazeutische Zwecke die besten sind, sondern daß es ganz darauf ankommt, in welcher Weise und bei welchen Temperaturen eine Vaseline sich verflüssigt. Es zeigte sich dabei die eigenartige Tatsache, daß diejenige Vaseline, die den höchsten Schmelzpunkt hatte, sich doch in der Sommerwärme am leichtesten verflüssigte, also nicht genügend Viskosität besaß, um zur Darstellung von Salben empfohlen zu werden. Der Schmelzpunkt allein ist demnach für die Brauchbarkeit einer Vaselineart nicht maßgebend. So war eine Probe, die bei 44,3–45° schmolz, sich in Äther trübe löste, bei 30–31° in offener Schale beim Umrühren aber noch keine Neigung zeigte, sich zu verflüssigen, war offenbar ein Gemisch, jedoch als Salbenkonstituens besser zu gebrauchen als alle vom Verf. untersuchten anderen Vaselinearten.

*Über die Unterscheidung natürlicher und künstlicher Vaseline* berichtete P. Adam<sup>2</sup>. An Stelle des von Hoehnel<sup>3</sup> benutzten Englerschen Viskosimeter empfiehlt Adam einen einfachen Vergleich mit nachweislich natürlicher Vaseline, der in folgender Weise angestellt werden kann: Man füllt ein weites Reagensglas, in welches vorher eine Drahtspirale eingelegt wurde, mit echter Vaseline und setzt ein Thermometer ein. Dann stellt man das Glas in ein Wasserbad und erhitzt, bis das Thermometer des letzteren und dasjenige im Reagensglas 60° C. anzeigen. Ist diese Temperatur 20 Minuten lang konstant geblieben, so senkt man in die geschmolzene Vaseline ein Tropfglas ein, so daß die Spitze durch die Drahtspirale vom Boden des Glases entfernt gehalten wird, und beobachtet nun, innerhalb welcher Zeit die Vaseline in dem Tropfglas bis zu einer bestimmten Marke aufsteigt. Dasselbe Experiment macht man mit der zu prüfenden Vaseline. Ist das Verhältnis zwischen der Anzahl der gebrauchten Sekunden höher als 1:1,30, so war die Vaseline ein Kunstprodukt. Als Ersatz für natürliche Vaseline empfiehlt Adam ein Gemisch aus 25 Teilen reiner Vaseline, 60 Teilen Paraffinöl und 15 Teilen festem Paraffin.

*Zur Unterscheidung von Petroleumparaffinen und Schweißparaffinen* läßt sich nach Graefe<sup>4</sup> einmal deren Verhalten zu konzentrierter Schwefelsäure heranziehen, sodann auch deren Jodzahl. Man schichtet 1 oder 2 ccm geschmolzenes Paraffin im Reagensglas auf das gleiche Volumen erwärmter Schwefelsäure von 66° Bé. und läßt stehen. Petrolparaffine bleiben dabei hell oder färben höchstens die Schwefelsäure, die aber auch klar bleibt, während Schweißparaffine sich gelb bis braun färben und gewöhnlich auch die Schwefelsäure trüben. Kräftiges Schütteln oder Überhitzen ist zu vermeiden, da im ersten Falle die Gefahr vorliegt, daß die durch Einwirkung der Schwefelsäure auf das Paraffin entstandenen

1. Svensk. Farm. Tidskr. 1905, No. 12; d. Pharm. Ztg. 1905, 589.

2. Journ. de Chim. et Pharm. 1905, XXI, No. 5; d. Pharm. Ztg. 1905, 272.

3. Dies. Bericht 1901, 216.

4. Ztschr. f. angew. Chem. 1905, No. 89.

gefärbten Reaktionsprodukte von der Schwefelsäure wieder herausgewaschen werden; im zweiten Falle ist die Möglichkeit vorhanden, daß auch Petrolparaffine, namentlich amerikanischen Ursprungs, von der Schwefelsäure angegriffen werden. Galizisches Paraffin ist auch dann noch verhältnismäßig resistent. Eine verhältnismäßig hohe Jodzahl, entsprechend einem höheren Gehalt an ungesättigten Verbindungen, ist trotz ihrer Reinigung eine besondere Eigenschaft der Braunkohlenparaffine und solcher, welche durch trockene Destillation oder Schmelzung von bituminösen Substanzen erhalten wurden.

*Gewinnung von ölfreien, wachsartigen Paraffinen aus Mineralölen.* Zunächst wird das bei etwa 20° im ungekühlten Öle schon ausgeschiedene Paraffin durch Absaugen, Filtration oder hydraulische Pressung entfernt. Das dem ungekühlten Öl entnommene Paraffin enthält vorwiegend wachsartige Paraffine. Behandelt man das Öl nach dem gewöhnlichen Verfahren, d. h. kühlt man es im ganzen wie es ist, so scheiden sich mit den wachsartigen auch die kristallinen Paraffine aus und man erhält bei der Filtration oder Pressung ein Gemenge beider Paraffinarten, in dem das kristallinische Paraffin quantitativ überwiegt, und aus dem es bisher nicht gelungen ist, die Komponenten zu isolieren. Die oben erwähnten, dem ungekühlten Öle entnommenen wachsartigen Paraffine werden in mit Dampf oder Warmwasser geheizten hydraulischen Pressen unter gleichzeitiger Temperatursteigerung gepreßt. Wird nämlich die Temperatur in den Preßplatten unter gleichzeitiger Druckwirkung bis auf etwa 65° gesteigert, so schmelzen aus dem Preßgute die noch anhaftenden wenigen Prozente an kristallinischem Paraffin aus und werden abgepreßt, während in den Preßtüchern das ceresinartige Paraffin von 69—74° Erstarrungspunkt zurückbleibt. D. R.-P. 163 386. W. H. Mac Garvey, Wien, und Dr. Sigm. Stransky, Kralup in Böhmen<sup>1</sup>.

Das *Boryslawer Röhrenwachs*, »*Kindybal*« genannt, ist eine spontane Ausscheidung von festen Kohlenwasserstoffen aus dem Boryslawer Erdöl. Bei der Gewinnung und dem Transporte des Rohöles bilden diese mechanischen Beimengungen ein Hindernis, weil sie sich allmählich in den Öffnungen der Bohrlöcher und den Pumpenrohren der Pipe lines ausscheiden, deren Durchmesser verringern und die Produktion herabsetzen. Es wird als minderwertige Beimengung für hochschmelzende Wachssorten verwendet oder auf Paraffin verarbeitet. Maryan Wiclezynski<sup>2</sup> macht über seine Zusammensetzung folgende Angaben: Dichte (15° C.) 0,9397, Erstarrungspunkt 60° C., Schmelzpunkt 61—62° C. Bei der Destillation ergaben sich folgende 11 Fraktionen:

5,4 %	Dichte (15° C.)	0,7775
5,8 "	" (15°)	0,8202
5,8 "	" (40°)	0,8186
5,9 "	" (40°)	0,8276

1. Apoth.-Ztg. 1905, 877.

2. Chem.-Ztg. 1905, 364.

5,9 %	Dichte	(40°)	0,8305
5,8 "	"	(40°)	0,8289
5,8 "	"	(50°)	0,8109
5,8 "	"	(50°)	0,8141
5,7 "	"	(60°)	0,8089
5,6 "	"	(60°)	0,7959
5,6 "	"	(60°)	0,7938

86,9 % Rückstand und Verlust.

Im Gemenge sämtlicher Fraktionen wurde der Paraffingehalt zu 24,3 % bestimmt. Von der 3. Fraktion an waren die Destillate bei gewöhnlicher Temperatur salbenartig fest. Das Gemenge der Fraktionen 5 bis 8 zeigte einen Erstarrungspunkt von 36° C.

*Ein dem Naftalan ganz ähnliches Produkt* stellte Kupziss<sup>1</sup> aus einer Naphtha, welche der Umgegend von Tiflis entstammte, folgendermaßen dar: Die Naphtha wurde in der Luftleere erhitzt, um etwa vorhandene leicht flüchtige Bestandteile abzudestillieren und den Rückstand vor einem brenzlichen Geruch zu bewahren. Der Rückstand hatte ein spez. Gew. von 0,94—0,97. In ihm wurden 6—8 % vollständig neutraler Seife oder 2½—3 % Natriumstearinat gelöst. Das erhaltene Produkt glich in physikalischer und chemischer Hinsicht dem käuflichen Naftalan. Da jede von Benzin und Kerosin freie Naphtha Naphthensäuren enthält, ist Verf. der Ansicht, daß die Wirkung des Naftalan auf jenen Säuren und nicht auf den Kohlenwasserstoffen beruht. Daher müssen zur Herstellung von Naftalan die von flüchtigen Anteilen befreiten rohen Naphthasorten oder die ungereinigten Schmieröle benutzt werden, aber nicht die gereinigten hochsiedenden Schmieröle, welche von den Säuren und Phenolen bereits durch entsprechende Behandlung befreit sind.

*Eine einfache Darstellungsweise von Halogenalkylen* fanden Weinland und K. Schmid<sup>2</sup> in der Umsetzung von Dimethyl- und Diäthylsulfat mit Metallhalogeniden in wässriger Lösung. Hierbei tritt eine der beiden Alkylgruppen in Reaktion:  $\text{SO}_4(\text{CH}_3)_2 + \text{KJ} = \text{CH}_3\text{J} + \text{SO}_4\text{K}(\text{CH}_3)$ . Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Bei den Äthylverbindungen verläuft die Reaktion etwas langsamer.

*Über die gefährliche Wirkung des Äthylidenchlorids;* von R. Dubois<sup>3</sup>. Das Äthylidenchlorid,  $\text{CH}_2\text{CHCl}_2$ , übt bekanntlich eine stark toxische Wirkung aus. Der Verf. und sein Assistent haben dies beim Einatmen eines Gemisches von 10 Teilen Äthylidenchlorid und 100 Teilen Luft in der unangenehmsten Weise empfunden und glauben zu der Frage berechtigt zu sein, ob die bei der Chloroformnarkose zuweilen vorkommenden plötzlichen Todesfälle nicht etwa auf die Gegenwart von Äthylidenchlorid im Chloroform zurückzuführen seien.

*Verbesserungen der Verfahren zur Gewinnung von Chloroform, Jodoform und der hierfür nötigen Apparate.* Das Verfahren be-

1. Farmaz. Journ. 1905, 527.

88, 2327.

2. Ber. d. D. chem. Ges. 1905,

8. Les Nouv. Rem. 1905, 7.

zweckt die Darstellung von Chloroform aus Methan und Chlor unter Verwendung von geeigneten Verdünnungsmitteln, wie Stickstoff, Kohlensäure, welche die Heftigkeit, mit der sich die Gase gemäß der Gleichung:  $\text{CH}_4 + 6\text{Cl} = \text{CHCl}_3 + 3\text{HCl}$  oft explosionsartig vereinigen, mäßigen und überhaupt die Reaktion besser zu überwachen gestatten. Bei dem Verfahren kann jedes auf beliebige Weise gewonnene Methangas Verwendung finden; andererseits benutzt man vorteilhaft elektrolytisches Chlor. Beide Gase werden in gemessenen Quantitäten und zusammen mit indifferenten Gasen, wie Stickstoff, Kohlensäure, in geeigneten Kammern gemischt und dann durch eine Reihe mit dieser Kammer verbundener und belichteter Retorten geschickt, in welcher die Vereinigung der Gase ruhig vor sich geht und gleichzeitig durch geeignete Anordnungen (Füllung mit Platingeweben) ein Zurückschlagen der Flamme in die Mischkammer verhindert wird. Das so gebildete Chloroform wird durch Ausfrierenlassen, Waschen mit geeigneten Lösungsmitteln oder auf jede andere, zweckentsprechende Weise abgeschieden, während die mitentstandene Salzsäure an Soda gebunden wird. Um Jodoform zu gewinnen, mischt man die alkoholische Chloroformlösung mit Jodkalium, wobei gemäß der Gleichung:  $\text{CHCl}_3 + 3\text{KJ} = \text{CHI}_3 + 3\text{KCl}$  Jodoform in nach dem Absaugen und Trocknen gebrauchsfähigem Zustande erhalten wird. Franz. Pat. 354291. H. S. Elworthy und D. Lange<sup>1</sup>.

*Über den Einfluß von Licht und Luft auf Chloroform und Jodoform;* von N. Schoorl und L. M. van der Berg<sup>2</sup>. Verff. fanden, daß die Zersetzung des Chloroforms durch die Einwirkung von Sonnenlicht je nach der Menge des vorhandenen Sauerstoffes verschieden verläuft. Bei reichlicher Zufuhr von Sauerstoff entspricht sie folgender Gleichung:  $2\text{CHCl}_3 + 5\text{O} = 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 6\text{Cl}$ , während bei Sauerstoffmangel die Zersetzung nach der Gleichung:  $\text{CHCl}_3 + \text{O} = \text{COCl}_2 + \text{HCl}$  eintritt. Nimmt man nun an, daß in der Praxis zwischen diesen beiden Extremen eine Reihe von Zwischenstufen sicher in Frage kommen, so erscheint es nicht zweifelhaft, daß entweder alle oder mehrere der möglichen Zersetzungsprodukte:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{COCl}_2$ , oder auch  $\text{H}_2\text{O}$  in dem zersetzten Chloroform bzw. im Standgefäße desselben angetroffen werden können. Die beiden letztgenannten können dabei aber natürlich nebeneinander nicht existieren. Auf trockenes Jodoform ist der Einfluß des Lichtes und der Luft nur gering, sehr schnelle und tiefgreifende Veränderungen treten aber bei Lösungen von Jodoform in Äther und Chloroform ein, etwas langsamer in alkoholischen Lösungen. Verff. haben die Einwirkungen auf trockenes Jodoform untersucht und gefunden, daß zwei Prozesse nebeneinander verlaufen im Sinne folgender Gleichungen:  $2\text{CHI}_3 + 5\text{O} = 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 6\text{J}$  und  $2\text{CHI}_3 + 3\text{O} = 2\text{CO} + \text{H}_2\text{O} + 6\text{J}$ . Die Bildung von Jodwasserstoff wurde nicht beobachtet. Besondere Vorsichtsmaßregeln bei der Aufbewahrung von Jodoform

1. Chem.-Ztg. 1906, 1175.

2. Pharm. Weekbl. 1906, No. 48 u. 44.



sind nach Ansicht der Verff. jedoch nicht notwendig, es genügt, wenn das Standgefäß vor direkten Sonnenstrahlen geschützt ist.

*Die Zersetzung der Chloroformdämpfe durch Gaslicht* ist von L. Imbert<sup>1</sup> von neuem studiert und dabei bestätigt worden, daß sich das Chloroform bei Rotglut zu Salzsäure, Chlor und Kohlenstoff umsetzt:  $\text{CHCl}_3 = \text{C} + \text{HCl} + \text{Cl}_2$ . Bei Luftzutritt entsteht an Stelle des Kohlenstoffs Kohlenoxyd,  $\text{CO}$ , ( $\text{CHCl}_3 + \text{O} = \text{CO} + \text{HCl} + \text{Cl}_2$ ). Ist Kupfer vorhanden, so bildet sich sogar Acetylen:  $2\text{CHCl}_3 + 2\text{Cu} = \text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{CuCl}_2 + \text{Cl}_2$ , wobei durch das Kupferchlorid Grünfärbung der Gasflammen auftritt.

*Über den Nachweis von Jodoform*; von W. Stortenbecker<sup>2</sup>. Das Jodoform wird aus dem Gemisch, das geprüft werden soll, mit Dampf abdestilliert und im Destillat besonders leicht und deutlich durch Zusatz von etwas Eisessig an seinen charakteristischen Kristallen unter dem Mikroskop erkannt.

*Über das Verhalten des Jodoforms im Tierkörper*; von P. Mulzer<sup>3</sup>.

*Jodoform in einer neuen Form*; von A. Bianchi<sup>4</sup>. Dem Übelstande, daß das Jodoform von der unversehrten Haut nicht resorbiert wird, glaubt Verf. dadurch abhelfen zu können, daß er das Jodoform an ein ölsaures Alkali bindet, mit Hilfe dessen auch das Jodoform von der Haut absorbiert wird. Verf. verfährt nach folgender Vorschrift: reines Ätzkali 35 T., destilliertes Wasser 25 T., reine Ölsäure 50 T., resublim. Jod 30 T., Alkohol (95 %) 30 T. Man bringt das Aetzkali in einen Kolben, in dem sich das destillierte Wasser befindet, fügt schnell die Ölsäure, dann den Alkohol und das Jod hinzu und schüttelt langsam aber beständig um. Man erhält so ein Produkt von strohgelber Farbe, von sirupartiger Konsistenz, starkem Jodoformgeruch. Es ist vollständig klar und löst sich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, ätherischen Ölen, Benzin etc. Es mischt sich gut mit Glyzerin und fetten Ölen und löst Guajakol, Terpinol, Eukalyptol und Kreosot reichlich auf. Die leichte Mischbarkeit mit Wasser gestattet seine Anwendung als Waschwasser und Gurgelwasser, also da, wo Alkohol reizen würde. Am wichtigsten aber ist seine Eigenschaft, von der Haut resorbiert zu werden. Schon nach sechs Stunden konnte im Harn Jod nachgewiesen werden, das erst nach 24 Stunden vollständig daraus verschwunden war.

*Reinigen sulfonierter Schwefelverbindungen der Mineralöle*. Bei Einwirkung von konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure auf Mineralöle, welche sulfidisch gebundenen Schwefel enthalten, entsteht ein Reaktionsprodukt, das nach seiner Neutralisierung mit anorganischen Basen ein Gemisch bildet von Sulfosalzen, sulfonartigen Körpern, anorganischen schwefligsauren und schwefelsauren Salzen und von chemisch noch nicht definierten Substanzen. Zur

1. L'Union pharm. 1905, No. 7; d. Pharm. Ztg. 1905, 678.

2. Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas Bd. 23, 66

3. Zeitschr. f.

experim. Pathol. Bd. 1, 446.

4. Bollet. Chimic. Farmaceut. Fasc. 20, 702.

weiteren Verarbeitung dieses neutralisierten Reaktionsgemisches ist vor allem die Abscheidung der anorganischen Salze notwendig. Diese wird am besten durch Dialysieren des erwähnten Reaktionsgemisches geschehen, wobei die organischen Substanzen als kolloidale Körper im Dialysator zurückbleiben. Bei Anwendung des Osmoseverfahrens kann nun beobachtet werden, daß, je länger die Osmose dauert, desto mehr die anfänglich rothraune Farbe des zu osmosierenden, neutralisierten Reaktionsgemisches ins Schwarzbraune übergeht. Diese Farbenwandlung erreicht ihr Maximum nach dem Eindampfen der osmosierten Lösung. Da aber der die rothraune Farbe des Endproduktes beeinflussende Körper ein Oxydationsprodukt ist, muß er in dem Endprodukte, dessen therapeutische Wirksamkeit seinen reduzierenden Eigenschaften zugeschrieben wird, als unnützer Ballast betrachtet werden, dessen Entfernung zur Erhöhung des Gehaltes an wirksamen Bestandteilen wünschenswert ist. Zweck der vorliegenden Erfindung ist die Entfernung dieses Körpers. Man scheidet ihn aus dem osmosierten, neutralisierten, oben erwähnten Reaktionsprodukte aus, indem man ihn mittels Äther-Alkohols fällt. Beispielsweise wird das oben erwähnte, durch Osmose von anorganischen Salzen befreite Reaktionsgemisch zur Konsistenz eines dicken Extraktes eingedampft und dann in einem Gemisch von Äther und Weingeist gelöst, wobei der abzuschcheidende Körper ungelöst bleibt und entweder von pulveriger oder klebrig harziger Beschaffenheit ist. In Wasser ist er unlöslich. Er wird durch Filtration von der Lösung getrennt, welche dann zur gewünschten Konsistenz eingedampft wird. Das Produkt ist frei von unangenehmen Nebengerüchen. D. R.-P. 161 663 von G. Hell & Co. in Troppau<sup>1</sup>.

*Pharmakologische Studien in der Sulfonreihe*; von H. Hildebrandt<sup>2</sup>. Wird im Sulfonal eine Methylgruppe durch Phenyl ersetzt, so schwindet die narkotische Wirkung. Im Falle der Ersetzung beider Methyle entsteht ein toxischer Körper. Wenn in die eine Methylgruppe die Gruppe  $C_3H_7$  (Propyl) eingeführt wird, so steigert sich die hypnotische Wirkung. Befinden sich die Äthylsulfongruppen an verschiedenen Kohlenstoffen, so tritt keine hypnotische Wirkung ein. Auch hier machen zwei an je einem Kohlenstoffatom befindliche Phenylreste die Substanz giftig. Diese Giftigkeit aber verschwindet, wenn eine Carbonylgruppe zwischen die den Phenolrest tragenden Kohlenstoffe eingeschaltet ist. In diesem Verhalten liegt eine Analogie zum Benzophenon oder Diphenylketon, das ohne erhebliche schädliche Wirkung ist.

*Über Esterbildung mittels Dimethylsulfat* berichtete C. Graebe<sup>3</sup>. Im allgemeinen liefert das betr. feste Salz, z. B. benzoësaures oder essigsaures Kalium, bessere Ausbeute als das in Wasser gelöste. So gibt z. B. trocknes Kaliumacetat bei der Destillation mit Dimethylsulfat fast die theoretische Menge Essigester. Es wurden

1. Pharm. Ztg. 1906, 796.  
Heft 1.

2. Arch. f. experim. Path. Bd. 53,  
3. Liebig's Ann. Chem. 1905, 340, 244.

auf die Weise die Methylester der Benzoësäure, Essigsäure, Tetrachlorphthalsäure, Naphtholsäure und Chloranilsäure dargestellt. Bei der Benzoësäure erwies sich das Kaliumsalz als bedeutend vorteilhafter wie das Natriumsalz, in dem ersteres bei Überschuß von Dimethylsulfat genau die theoretische Ausbeute lieferte. Ob dieses Ergebnis zu verallgemeinern ist, bleibt jedoch noch zu entscheiden.

*Azidimetrie der Monomethylarsinsäure*; von A. Astruc und E. Baud<sup>1</sup>. Das durch Eindunsten der wässerigen Lösung von äquimolekularen Mengen freier Säure und Dinatriumsalz in der Kälte entstehende Mononatriumsalz kristallisiert mit 3 Mol. Kristallwasser, welche es bei 130° wieder verliert. Durch Alkohol wird die wässrige Lösung nicht gefällt. Gegen Helianthin, Phenolphthaleïn, Rosolsäure, Lackmustinktur und Poirrierblau reagiert die Monomethylarsinsäure sauer, jedoch ist der Farbumschlag Phenolphthaleïn gegenüber nicht scharf genug, um eine Titration zu ermöglichen. In Gegenwart von Helianthin tritt die saure Reaktion nur wenig hervor, in Gegenwart von Rosolsäure und Lackmustinktur ist die Monomethylarsinsäure dagegen deutlich einbasisch. Poirrierblau gegenüber zweibasisch.

*Über die Verteilung des medikamentösen Arsens in Form von Natriummethylarsinat im Organismus und seine Ausscheidung*; von A. Mouneyrat<sup>2</sup>. Die Untersuchung hat ergeben, daß das in Form von Dinatriummethylarsinat in den Körper eingeführte Arsen sich in keinem Organ anhäuft; in bezug auf ihren Arsengehalt ordnen sich die verschiedenen Organe wie folgt: Haut und Haare, Lungen, Blutkörperchen, Muskeln, Blutplasma, Gehirn, Leber, Nieren, Milz, Galle. In den ersten 4–5 Stunden ist die Wiederausscheidung des Arsens durch den Harn am stärksten; weiterhin nimmt die Geschwindigkeit der Ausscheidung ständig ab, so daß nach 24 Stunden etwa  $\frac{2}{3}$  des Arsens den Körper wieder verlassen haben, indessen ist am 30. Tage nach der Darreichung des Medikaments noch Arsen im Harn nachweisbar. Man ersieht hieraus, daß das Dinatriummethylarsinat von den Organen nur in sehr geringer Menge zurückgehalten wird.

*Darstellung von Baryumkakodylat*; von A. Annoni<sup>2</sup>. Baryumkakodylat, das zur Darstellung anderer Kakodylate vielfache Anwendung findet, erhält man in reinem Zustande nach folgendem Verfahren: Man reibt in einer Reibschale gleiche Teile kristallisierten Baryumhydroxyds und Kakodylsäure zusammen und setzt dann soviel Baryumhydroxylösung hinzu, bis die Mischung gegen Phenolphthaleïn schwach alkalisch reagiert. Die Lösung wird dann abgegossen, filtriert, nach einige Stunden langem Stehen mit Kakodylsäure neutralisiert, im Vakuum bei niedriger Temperatur eingedampft, der Rückstand bei 115–120° drei Stunden lang über Ätzkali, Ätzkalk und Chlorcalcium getrocknet, nach dem Erkalten

1. Compt. rendus 139, 212–15.  
2. Boll. Chim. Farm. 1905, 485.

2. Ebenda 186, 696.

(im Trockenofen) rasch gepulvert und in dunkle Flaschen gefüllt, die wohl zu verschließen sind.

*Über die Dimethylpyroarsinsäure;* von E. Baud<sup>1</sup>. Erhitzt man die wasserfreie Monomethylarsinsäure in einem trockenen Wasserstoffstrom im Ölbad auf 150°, so geht sie unter Verlust von  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser in Dimethylpyroarsinsäure über:  $2\text{CH}_3\cdot\text{AsO}(\text{OH})_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\cdot\text{AsO}(\text{OH})\cdot\text{O}\cdot\text{AsO}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$ . In Berührung mit Wasser geht Rückbildung von Monomethylarsinsäure vor sich. Durch Erhitzen auf 170–180° im Wasserstoffstrom wird Zersetzung in Methylalkohol u. Arsentrioxyd bewirkt:  $\text{CH}_3\cdot\text{AsO}(\text{OH})\cdot\text{O}\cdot\text{AsO}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3 = 2\text{CH}_3\text{OH} + \text{As}_2\text{O}_3$ . Wie die freie Monomethylarsinsäure geht auch deren Mononatriumsalz beim Erhitzen unter Wasserverlust in das Natriumsalz der Dimethylpyroarsinsäure,  $(\text{CH}_3)(\text{ONa})\text{AsO}\cdot\text{O}\cdot\text{AsO}(\text{ONa})(\text{CH}_3)$ , über, welches seinerseits in Berührung mit Wasser das Mononatriummethylarsinat zurückbildet. Das Dinatriummethylarsinat nimmt, wenn es in wasserfreiem Zustande in einer Kohlensäure-Atmosphäre auf 140° erhitzt wird, Kohlensäure auf  $2\text{CH}_3\cdot\text{AsO}(\text{ONa})_2 + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + (\text{CH}_3)(\text{ONa})\text{AsO}\cdot\text{O}\cdot\text{AsO}(\text{ONa})(\text{CH}_3)$  Natriumcarbonat und das Natriumsalz der Dimethylpyroarsinsäure.

*Reindarstellung von Ichthyolsulfosäuren.* Zur Verwendung gelangt ein 10 % Schwefel enthaltendes Mineralöl, das in Wasser unlöslich, in Alkohol, Äther und Chloroform löslich ist. Statt nach der bisherigen üblichen Sulfurierung mit Ammoniak oder Natronlauge zu neutralisieren, ein Verfahren, bei dem der Ichthyolsulfosäure hartnäckig ein gewisser Betrag anorganischen Salzes anhaften blieb, wodurch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser bedingt wurde, wird jetzt das Sulfurierungsprodukt vor der Neutralisation gereinigt. So behandelt man z. B. 15 kg rohe Ichthyolsulfosäure mit 15 kg Äther in einem Extraktionsapparat mit Rührwerk, gießt dann in Wasser, wobei zwei Schichten entstehen. Die untere wird abgezogen; zu der oberen gibt man 800 g Ammoniak und 1,5 l Wasser, destilliert den Äther ab, vertreibt das überschüssige Ammoniak mit Wasserdampf und erhält so einen teerartigen, schwärzlich gelben, in Wasser leicht löslichen Rückstand, der die gereinigte Ichthyolsulfosäure vorstellt. Franz. Pat. 353708. Société anonyme de la Thyoléine<sup>2</sup>.

*Die Herstellung von ichthyolartigen Verbindungen aus württembergischen Liasschiefer* wurde von Haas<sup>3</sup> angeregt. Es gelang Verf. aus dem aus Lias hergestellten übelriechenden Schieferöl ichthyolartige Sulfoverbindungen und deren Ammon- bzw. Natriumsalze zu gewinnen.

*Piscarol*, das auch *Ichden* genannt wird, beschrieb A. Striebel<sup>4</sup> als eine rotbraune, klare, sirupdicke Flüssigkeit von eigenartigem Geruch und Geschmack. In destilliertem Wasser löst es sich in jedem Verhältnis klar. In Weingeist und Äther ist es nur teil-

1. Compt. rendus 189, 411–13.

3. 8ädd. Apoth.-Ztg. 1905, 20.

2. Chem.-Ztg. 1905, 1090.

4. Pharm. Post 1905, 152.

weise und in einem Gemisch gleicher Raumteile Weingeist, Äther und Wasser bis auf einige Öltropfen löslich. Durch Trocknen bei 100° verliert es etwa 44—45 % an Gewicht. Der Trockenrückstand löst sich in Wasser. Bei höherer Temperatur verbrennt es unter Aufblähen und die zurückbleibende Kohle hinterläßt beim Glühen Spuren von Asche. Die wässrige Piscarollösung gibt beim Mischen mit konzentrierter Kochsalzlösung ein neutral oder schwach sauer reagierendes Filtrat. Beim Mischen mit Salzsäure fällt aus der wässrigen Lösung eine schwarzgrüne dicke Masse aus. Diese ist in Wasser und in einer Mischung gleicher Raumteile von Weingeist und Äther löslich. Erwärmen mit Alkalien veranlaßt Ammoniakentwicklung. Wird letztere Mischung zur Trockne gebracht und dann verkohlt, so entwickelt die Kohle beim Übergießen mit Salzsäure Schwefelwasserstoff. Auf Grund dieser Tatsachen kommt Verf. zu dem Schluß, daß das untersuchte Piscarol die gleichen chemisch-physikalischen Eigenschaften wie das in der schweizerischen und anderen Pharmakopöen beschriebene Ammonium sulfoichthyolicum hat.

#### b. Einsäuerige Alkohole, Äther und Substitute derselben.

*Eine neue Methode zur Unterscheidung der primären, sekundären und tertiären Alkohole;* von P. Sabatier und J. B. Senderens<sup>1</sup>. Der Alkohol — es genügen wenige Kubikzentimeter — wird durch die katalytische Wirkung reduzierten Kupfers bei 300° zersetzt: Aus primärem Alkohol (aliphatischem oder aromatischem) entsteht Aldehyd (Nachweis: Rotfärbung mit Caroschem Reagens). Sekundärer Alkohol liefert Aceton, das man durch einen mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat entstehenden Niederschlag nachweist. Tertiärer Alkohol liefert ungesättigten Kohlenwasserstoff, den man durch Entfärbung zugesetzten Broms leicht erkennen kann.

*Unterscheidung der primären, sekundären und tertiären Alkohole der Fettreihe;* von André Kling und Marcel Viard<sup>2</sup>. Verf. haben eine Methode ausgearbeitet, die auf der ungleichen Widerstandsfähigkeit der 3 Alkoholgruppen gegen Hitze beruht. Während die tertiären Alkohole bereits bei dem Siedepunkt des Naphthalins in 2 Mol. ungesättigter Kohlenwasserstoffe zerlegt werden und dieser Zerfall bei den sekundären Alkoholen erst beim Siedepunkt des Anthracens eintritt, bleiben die primären Alkohole bei der letztgenannten Temperatur noch unzersetzt. Man kann also, wenn man nach der Methode von V. Meyer die Dampfdichte eines Alkohols zunächst im Naphthalin- und darauf im Anthracendampf bestimmt, dadurch direkt die Zugehörigkeit des betreffenden Alkohols zu den primären, sekundären oder tertiären Alkoholen ermitteln. Da die höheren Glieder sich unregelmäßig zersetzen oder zu schwer flüchtig sind, ist die erwähnte Methode

1. Bull. de la Soc. chim. Bd. 33, 263.

2. Compt. rend. 188, 1172.

bei den primären Alkoholen nur bis zu den Gliedern  $C_7$ , bei den sekundären bis zu den Gliedern  $C_9$  und bei den tertiären bis zu den Gliedern  $C_{11}$  anwendbar. Die aromatischen Alkohole folgen der eingangs angegebenen Regel nicht. Allylalkohol verhält sich wie die primären Alkohole. Die Glykole scheinen derjenigen Klasse von Alkoholen zu folgen, deren Gruppe die unbeständigste der beiden im Glykol enthaltenen ist.

*Über eine neue Alkoholreaktion;* von J. Kóssa<sup>1</sup>. Gießt man in ein Reagensglas einige Kubikzentimeter 50%ig. Salpetersäure und läßt nach vorsichtigem Übersichten mit einer gleichen Menge 90%ig. Alkohol einige Minuten ruhig stehen, so erscheint an der Berührungsfläche der Flüssigkeiten erst eine weiße wolkenartige Schicht, etwas später unter derselben eine grüne Schicht. Sehr bald sinkt die grüne Schicht schäumend und sich erwärmend immer tiefer, wobei Aldehydgeruch auftritt. Wenn man die Flüssigkeit zusammenschüttelt, verschwindet die grüne Schicht sofort, während das Schäumen noch stundenlang dauert. Stellt man das Reagensglas nach dem Erscheinen des grünen Ringes in Wasser von 0°, so hört das Schäumen auf und der Ring wird dunkler, später blau. Die Reaktion gelingt auch, wenn man an Stelle der Salpetersäure 1 Volum gesättigte Kaliumnitratlösung und 4 Volum konz. Schwefelsäure zusammenmischt und nach dem Abkühlen mit Alkohol überschichtet. Aldehyd, Äther, Aceton und Chloroform geben diese Reaktion nicht.

*Über Farbenreaktionen der Alkohole (ausgenommen Methyl- und Äthylalkohol) sowie die einiger alkoholartiger Körper;* von C. Guérin<sup>2</sup>. 1 ccm der zu prüfenden Substanz wird mit 5–6 Tropfen gesättigter wässriger Furfurolösung, dann mit dem gleichen Volum konzentrierter Schwefelsäure versetzt; feste Körper werden in Schwefelsäure oder Äthylalkohol gelöst. Es treten beim Schütteln alsbald charakteristische Färbungen auf. Diese sind für Normalpropylalkohol dunkelviolet; Sek.-Propylalkohol rötlichviolet; Isobutylalkohol violettblau; Methyläthylkarbinol violett, Gärungsamylalkohol violett; Kaprylalkohol rötlichviolet; Glykol violettrot; Propylglykol violettpurpurn; Allylalkohol rötlichbraun, fast sofort zerstört; Menthol blau; Mannit schmutzig grünbraun in Schwefelsäure, violettbraun in Alkohol; Glykose in beiden Lösungsmitteln violettbraun; Laktose in beiden bräunlich; Äpfelsäure in Alkohol violettbraun; Weinsäure ebenso; Zitronen- und Milchsäure rötlichviolet; Cholesterin (und Anthesterin aus *Anthemis nobilis*) blau; Phenol rötlichviolet; Thymol violett; Guajakol violett; Orcin blau; Hydrochinon schwärzlichblau; Brenzkatechin dunkelblau; Resorcin und Phloroglucin violett; Pyrogallol rötlichviolet.

*Über die Methoden zum Nachweis von Methylalkohol;* von H. Scudder<sup>3</sup>. Verf. hat eine Anzahl von Methoden zum Nach-

1. Pharm. Centralh. 1905, 898.

2. Journ. de Pharm. et de Chim. 1905, No. 1.

3. Journ. of Amer. Chem. Soc. 1905, 803; d. Pharm. Ztg. 1905, 780.

weis des Methylalkohols verglichen und kommt dabei zu folgenden Schlüssen: Wird eine nicht zu geringe Menge Methylalkohol vermutet, so wäre zunächst das einfache Verfahren nach Mulliken-Scudder<sup>1</sup> zu empfehlen, welches 8—10 % in wenigen Minuten anzeigt; nach diesem kommt die Probe nach der Unit Stat. Pharmacop., die 2 % in 15 Minuten anzeigt. Gibt diese durchaus keinen Nachweis, so soll die Trillat-Methode<sup>2</sup> versucht werden. Noch besser wäre Konzentration durch Destillation mit einem Hempel-, Le Bel-Henninger- oder sonstigem Aufsatz. Um dieses Verfahren zu prüfen, fraktionierte Verf. 25 ccm einer Mischung von 1 % Methylalkohol und 99 % Äthylalkohol mit einem Hempelschen Glasrohr, 22,5 cm lang und mit Glasperlen gefüllt. Drei Fraktionen wurden abgetrennt: zuerst 15 ccm, dann 7,5 ccm und dann 2 ccm. 1 ccm der letzten Fraktion wurde verdünnt, durch Kupferspirale oxydiert, zur Hälfte über freier Flamme verkocht und mit Resorcin geprüft. Mäßig dicke rote Flocken erschienen. Die Gesamtzeit war 1 Stunde. Ist in Mischungen Formaldehyd anwesend, so muß dieser vor Anwendung einer der Oxydationsproben entfernt werden, da diese alle auf der Umwandlung des Alkohols in Formaldehyd oder Methylal beruhen. Dies kann durch Digestion mit Ammoniak geschehen. Die Flüssigkeit wird dann destilliert, wobei die bekannte Formaldehydverbindung zurückbleibt. Das Destillat muß jedoch noch auf Aldehyd geprüft werden, um sicher zu sein, daß er vollständig entfernt ist. In gewissen Fällen erweist sich Digestion mit Natriumsulfat oder Hydrazinsulfat als nützlich. Andere Aldehyde können durch Digestion mit Resorcin und Schwefelsäure oder mit Anilin und Phosphorsäure beseitigt werden. Phenole werden durch Destillation mit Ätznatron oder Kali und Basen durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure weggenommen. Andere Verbindungen, wie Farbstoffe u. s. w., können durch einfache oder fraktionierte Destillation und Filtration durch Tierkohle nach etwaiger Behandlung mit Kalk entfernt werden.

*Die Entdeckung von Methylalkohol in äthylalkoholhaltigen Flüssigkeiten;* von Jos. Kahn<sup>3</sup>. Verf. empfiehlt folgendes Verfahren: Man mißt 0,5 bis 1 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit ab, verdünnt mit Wasser bis zu 5—10 ccm und erwärmt diese Flüssigkeit in einem Reagensglase. Ein Stückchen Kupferdraht wird dann zur Rotglut erhitzt und langsam, aber gleichmäßig bis zum Ende des Reagensglases gebracht. Das Verfahren des Eintauchens des rotglühenden Kupferdrahtes wird mehrere Male wiederholt, alsdann werden 5 ccm Milch und einige Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung hinzugefügt und die Mischung vorsichtig über konz. Schwefelsäure geschichtet. Bei Anwesenheit von Methylalkohol entsteht innerhalb 3 Minuten ein violetter Ring zwischen den beiden Flüssigkeiten. Utz<sup>4</sup> unterzog diese Methode einer Nachprüfung

---

1. Dies. Bericht 1899, 265.

2. Dies. Bericht 1899, 266.

3. D.-Am. Apoth.-Ztg.; d. Pharm. Ztg. 1905, 651.

4. Pharm. Centralh. 1905, 736.

und stellte fest, daß dieselbe sehr geeignet zum Nachweis von Methylalkohol sei. Bei Gegenwart von Aceton entsteht eine ähnliche Färbung, wenn auch nicht so schön und so intensiv wie bei Methylalkohol.

*Über den Nachweis von Methylalkohol in Spirituspräparaten;* von G. Fendler und C. Mannich<sup>1</sup>. Verff. empfehlen folgende Methode: 10 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit werden in einem 50 ccm fassenden Kölbchen, auf welches ein als Dephlegmator und Kühler wirkendes zweimal rechtwinklig gebogenes etwa 75 ccm langes Glasrohr mittels eines durchbohrten Stopfens aufgesetzt ist, sehr langsam mit kleiner Flamme zum Sieden erhitzt. Als Vorlage dient ein kleiner in  $\frac{1}{10}$  ccm geteilter Meßzylinder. Man destilliert genau 1 ccm ab; das Destillat wird mit 4 ccm 20% ig. Schwefelsäure gemischt und in ein weites Reagensglas übergeführt. Unter guter Kühlung und stetem Umschütteln trägt man alsdann 1 g sehr fein geriebenes Kaliumpermanganat ein. Nachdem die Violettfärbung des letzten Anteils verschwunden ist, filtriert man durch ein kleines trockenes Filter in ein Reagensglas, erhitzt das meist rötlich gefärbte Filtrat 20–30 Sekunden bis zum schwachen Sieden, kühlt alsdann ab und mischt 1 ccm der nun farblosen Flüssigkeit in einem Reagensglase unter gutem Kühlen mit 5 ccm konz. Schwefelsäure. Zu der abgekühlten Flüssigkeit werden alsdann 2,5 ccm einer frisch bereiteten Lösung von 0,2 g Morphinchlorhydrat in 10 ccm konz. Schwefelsäure gefügt. Man läßt alsdann 20 Minuten bei Zimmertemperatur stehen. Enthielt das ursprüngliche Präparat mindestens 0,5% Methylalkohol, so ist die Flüssigkeit intensiv violett bis rot-violett gefärbt. Gelbliche oder bräunliche Färbungen bleiben unberücksichtigt. Spiritus und Ätherspiritus können ohne Destillation direkt untersucht werden, Jodtinktur wird vor der Destillation mit 5 ccm Wasser und 2 g Natriumthiosulfat versetzt, ammoniakhaltige Präparate werden zunächst neutralisiert. Diese Methode gestattet mit voller Sicherheit den Nachweis von 0,5 bis 1% Methylalkohol im Gemisch mit Äthylalkohol.

*Absolut reinen Äthylalkohol* stellte sich L. W. Winkler<sup>2</sup> folgendermaßen dar. Der »absolute Alkohol« des Handels enthält meist noch etwa 1% Wasser und auch etwas Aldehyd. Man versetzt ihn mit etwas Silberoxyd und etwas Alkalihydroxyd. Der Aldehyd wird vom Silberoxyd zu Essigsäure oxydiert und diese von Alkali gebunden. Nach mehrtägigem Stehen ist der Alkohol aldehydfrei. Zum Entfernen des Wassers bewährte sich metallisches Calcium mit nachfolgender Destillation. Der Siedepunkt des reinen Äthylalkohols ist 78,37° bei 760 mm Barometerstand, das spez. Gewicht bei 15° (auf Wasser von 4° bezogen) 0,7936.

*Über die Acidität der käuflichen Äthylalkohole und über die Veränderungen derselben bei gewöhnlicher Temperatur;* von René

1. Vortrag, geh. auf der Naturforscher-Vers. zu Meran 1905; Pharm. Centralh. 1905, 794. 2. Ber. d. D. chem. Ges. 1905, 39, 8612.



Duchemin und Jacques Dourlen<sup>1</sup>. Der Äthylalkohol ist fähig, sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft langsam bis zur Bildung von Essigsäure zu oxydieren. Diese Azidität ist innerhalb ziemlich enger Zeitgrenzen Schwankungen unterworfen, die Verf. z. Z. noch nicht ausreichend erklären können. Vielleicht ist der Grund dieser Schwankungen in dem Unterschied zu suchen, der zwischen der Oxydationsgeschwindigkeit des Alkohols und der Schnelligkeit, mit welcher die gebildete Säure durch das Alkali des Glases gesättigt wird, besteht. Ältere Alkohole enthielten pro Liter nie mehr als 0,050 g freie Säure; Schwankungen in dieser Azidität traten erst dann wieder ein, wenn das Aufbewahrungsgefäß gewechselt wurde. Auch die Natur des Glases übt insofern einen Einfluß auf die Aziditätsschwankungen aus, als in grünen Gläsern die Säurebildung rascher fortschreitet, als in weißen.

*Herstellung von Leuchtspiritus.* Versuche haben ergeben, daß man mit Spiritus unter Benützung gewöhnlicher Dochtlampen eine dauernd helle Flamme erzeugen kann, wenn man dem Spiritus Benzölöle beimengt, die einen Siedepunkt von mindestens 160 bis 180° besitzen und einem besonderen Reinigungsprozesse unterworfen sind. Von diesem Öle werden 12—18% mit 88—82% 90%ig. Spiritus vermengt, wodurch eine klare Lösung entsteht. Zur Beseitigung des Benzolgeruchs werden dieser Mischung noch etwa 2% Methylalkohol zugesetzt. Dieser Leuchtspiritus ist weniger feuergefährlich und wesentlich billiger als gewöhnlicher Spiritus. D. R.-P. 156988. B. Plehn, Berlin<sup>2</sup>.

*Nachweis von Formaldehyd in Weingeist; von L. Lindet<sup>3</sup>.* In einem Reagensglase bringt man 10 ccm des zu prüfenden Weingeistes mit etwas Kasein zusammen und fügt einige Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung, 10 ccm starker Phosphorsäure und schließlich 10—15 ccm Schwefelsäure hinzu. Bei Gegenwart von Formaldehyd tritt sofort eine Violettfärbung auf, bei Abwesenheit derselben färbt sich die Mischung braun. Ist gleichzeitig viel Acetaldehyd vorhanden, so wird die Mischung schwarz, sie muß dann stark verdünnt werden.

Für *Isopral*, welches durch Einwirkung von Halogenmethylmagnesium auf Chloral und Zersetzung des erhaltenen Zwischenproduktes mit Wasser erhalten wird, schlägt F. Zernik<sup>4</sup> für das Arzneibuch folgende Fassung vor: Alcohol trichlorisopropylicus, Isopral. Farblose, durchsichtige, bereits bei gewöhnlicher Temperatur flüchtige Kristallprismen von stechendem, an Kampher erinnerndem Geruch und brennendem Geschmack. Isopral löst sich leicht in Alkohol, Äther und in fetten Ölen, schwerer in Wasser. Schmelzpunkt 49°. Beim vorsichtigen Erwärmen des Isopral mit Natronlauge tritt zunächst eine Gasentwicklung auf; die Flüssigkeit färbt sich alsbald gelb unter gleichzeitiger Trübung und Auftreten eines eigenartigen aromatischen Geruches; schließlich erfolgt die Ab-

1. Compt. rendus 140, 1466—68.

2. Apoth.-Ztg. 1906, 89.

3. Bull. Ass. Chim., Sucr. et Dist. 1904, 475.

4. Apoth.-Ztg. 1906, 300.

scheidung brauner, harziger Massen. Beim Erhitzen von 0,1 g Isopral mit einer Lösung von 0,02 g  $\beta$ -Naphthol in 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure färbt sich die Flüssigkeit gelbbraun und nimmt gleichzeitig eine stark grüne Fluoreszenz an. 0,5 g Isopral, auf einem Uhrglase auf dem Wasserbade verdampft, sollen einen Rückstand nicht hinterlassen. Die wässrige Lösung des Isopral reagiere neutral; sie soll durch Silbernitratlösung nicht getrübt werden. Vorsichtig und in gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren! Zur quantitativen Bestimmung des Präparates erhitzt man eine genau gewogene Menge des Präparates mit Kalilauge am Rückflußkühler, filtriert nach dem Ansäuern mit Salpetersäure das abgeschiedene Aldehydharz ab und titriert mit Silbernitratlösung nach Volhard. Isopral enthält 65,05 % Chlor.

*Über äußerliche Wirkung eines Schlafmittels (Isopral).* Durch Auflösung von 30 g Isopral in einer Mischung von 10 g absolutem Alkohol und 10 g Rizinusöl erhält man eine Flüssigkeit, die durch Einreibung in geeigneter Menge auf die Körperhaut des Oberarms oder des Oberschenkels in  $\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden einen 4—7stündigen Schlaf bewirkt. Zweckmäßig überdeckt man die benetzten Körperstellen mit Guttaperchapapier, um ein Verdunsten des Mittels zu verhindern<sup>1</sup>.

*Über die Wirkung einiger gechlorter Alkohole;* von E. Frey<sup>2</sup>. Die untersuchten Substanzen, nämlich Chloralhydrat, Acetonchloroform (Chloreton = Trichlorisobutylalkohol), Cloran (= Additionsprodukt von Acetonchloroform und Chloral), Dormiol (= Additionsprodukt von Chloral und Amylenhydrat), Isopral (= Trichlorisopropylalkohol) und Butylchloral (=  $\alpha$ -,  $\beta$ -Trichlorbutylalkohol) haben eine ähnliche Wirkung, insbesondere eine narkotische Eigenschaft. Die Unterschiede zeigen sich hauptsächlich in der Intensität der Wirkung, der Schnelligkeit des Einsetzens und der Dauer und hängen in erster Linie von den Löslichkeitsverhältnissen der untersuchten Substanzen ab.

*Jothion* ist *Dijodhydroxypropan* und stellt eine gelbliche ölartige Flüssigkeit dar von dem spez. Gew. 2,4—2,5. Es löst sich in Wasser etwa 1 : 75—80, in Glycerin etwa 1 : 20 und in Olivenöl 1 : 1,5, während es mit Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Vaseline, Lanolin u. s. w. in jedem Verhältnis mischbar ist. In Benzin ist es so gut wie unlöslich. In wässriger Lösung wird das Jothion nur sehr langsam zersetzt, ebenso bei Gegenwart von Säuren. Dagegen führen Alkalien, selbst Natriumbikarbonat von der Stärke der Blutalkalescenz (0,5 %) das organisch-gebundene Jod rasch in die anorganische Form über. Der Jodgehalt betrug nach Wesenberg<sup>3</sup> 76,6 %; jedoch soll derselbe in Zukunft 79—80 % betragen. Angewendet wird es nur äußerlich als Ersatz der Jodalkalien. Für innerliche oder subkutane Anwendung ist es nicht geeignet. Zur

1. Münch. med. Wochenschr. 1905, 948.

2. Arch. intern. de Pharm. et de Thérap. XIII, H. 5 u. 6.

3. Therap. Monatsh. 1905, 201; d. Pharm. Centralh. 1905, 392.

Jodbestimmung erhitzte der Verf. das Jothion mit überschüssiger 33 % ig. Kalilauge an Rückflußkühler im Wasserbade 5—6 Stunden lang, schüttelte dann in bekannter Weise nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und Zusatz von Natriumnitrit mit Schwefelkohlenstoff wiederholt aus und titrierte dann die Jod-Schwefelkohlenstofflösung nach dem Waschen mit Wasser in bekannter Weise mit Natriumthiosulfatlösung unter Zusatz von Natriumbikarbonat.

*Untersuchung von Chloreton*; von Denigès<sup>1</sup>. Verf. hat die Reaktionen des unter dem Namen Chloreton als Hypnotikum verwendeten tertiären *Trichlorbutylalkohols* studiert. Eine 5 % ige Chloretonlösung in 90 % ig. Weingeist gibt nach dem Kochen mit 0,5 ccm Natronlauge und Wiedererkalten mit Merkursulfat eine Trübung. Fügt man statt Merkursulfat Nitroprussidnatrium und Essigsäure hinzu, so entsteht eine karminrote Färbung; o-Nitrobenzaldehyd verursacht unter den gleichen Bedingungen eine Gelbfärbung, die nach und nach in Grün und Blau übergeht. Diese Reaktionen sind auf das durch das Alkali abgespaltene Aceton zurückzuführen. Versetzt man 10 ccm der alkoholischen Chloretonlösung mit Zink und Schwefelsäure und erhitzt zum Kochen, so gibt das Filtrat der Lösung mit Merkursulfat einen gelben Niederschlag. Mit Merkurinitrat tritt diese Reaktion weniger scharf ein. Die alkoholische Chloretonlösung reduziert ammoniakalische Silberlösung, sowie Fehlingsche und Causse-Bonnansche Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Zur Bestimmung des Chloretons kann man folgendermaßen verfahren: 10 ccm einer wässrig-alkoholischen Lösung 1:100 versetzt man mit 0,5 ccm einer chlor-natriumfreien Natronlauge und 10 ccm 90—95 % ig. Alkohol, kocht auf, fügt nach dem Erkalten 0,5 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,3) hinzu und füllt mit destilliertem Wasser auf 100 ccm auf. In dieser Flüssigkeit wurden aus 1 Mol. Chloreton 3 Mol. Chlornatrium gebildet. Dieses bestimmt man in 50 ccm der Flüssigkeit, indem man einen geringen Überschuß von Calciumcarbonat, einige Tropfen Kaliumchromatlösung und die zur Herbeiführung der Endreaktion erforderliche Menge  $\frac{2}{10}$  Silbernitratlösung hinzufügt. Ist  $a$  die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Silbernitratlösung, so berechnet sich  $x$  — die Menge des vorhandenen Chloretons in 100 ccm Flüssigkeit — unter Annahme des Molekulargewichts 186,50 für Chloreton aus folgender Gleichung:

$$x = \frac{a \times 0,01865}{3} \times \frac{100}{0,05} = a \times 12,43.$$

Enthält die Natronlauge Chlornatrium, so muß man den Chlorgehalt in derselben vorher bestimmen und dann bei der Berechnung des Ergebnisses der Chloretonbestimmung in Abzug bringen.

*Über die Entstehung des Fuselöls*; von F. Ehrlich<sup>2</sup>.

*Über den Ursprung der Fuselöle*; von O. Emmerling<sup>2</sup>. Aus

1. Répert. de Pharm. 1905, 490. 2. Zeitschr. d. Ver. d. D. Zucker-ind. Bd. 56, 589. 3. Ber. d. D. chem. Ges. 1905, 953.

16 kg Melasse erhielt Verf. bei der Gärung, welche durch Infektion mit Kartoffelschalen hervorgerufen war, 687 g Alkohole, wenn der Anfangsgehalt 48% Zucker betrug, und die Lösung auf einen Zuckergehalt von 10% verdünnt wurde. Von diesem Alkoholgemisch gingen 210 g bei 80°, 60 g bei 80–90° und 290 g bei 110–120° über. Es waren also Äthylalkohol, Propylalkohol und n-Butylalkohol in der Hauptmenge entstanden. Amylalkohol hatte sich bei dieser Gärung dagegen nicht gebildet. Der Erreger konnte vom Verf. isoliert werden und wurde eingehend beschrieben.

*Zur Fuselölfrage;* von H. H. Pringsheim<sup>1</sup>. Verf. stellte bakteriologische Untersuchungen über die Bazillen an, welche bei der Fuselölbildung in Betracht kommen. Verf. identifizierte drei Sorten von Bakterien.

*Über die Darstellung des racemischen Amylalkohols;* von P. Freundler und E. Damond<sup>2</sup>. Zur Darstellung des racemischen Amylalkohols gehen Verff. von Methyläthylketon aus, reduzieren dasselbe bei 140° nach dem Verfahren von Sabatier und Senderens in Gegenwart von metallischem Nickel und überschüssigem Wasserstoff zum sekundären Butylalkohol, verwandeln diesen durch Phosphortribromid in das sekundäre Butylbromid vom Siedepunkt 91–92° und kondensieren letzteres, nachdem es in die zugehörige Magnesiumverbindung überführt worden ist, mit Trioxymethylen:  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{MgBr} + \text{CH}_2\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2\text{OMgBr}$ . Die Einwirkung des Magnesiums auf die ätherische Lösung des sekundären Butylbromids ist eine sehr energische; man mäßigt sie durch einige Tropfen Schwefelkohlenstoff und trägt dann die theoretische Menge des vorher im Vakuum bei 100° getrockneten Trioxymethylens auf einmal ein, die Reaktion durch 24stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade beendigend. Die Ausbeute beträgt 73%; als Nebenprodukt entsteht das korrespondierende Formal,  $\text{CH}_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$  in einer Menge von 7%.

*Die Bestimmung des Alkoholgehaltes in Fuselölen;* von R. Peters<sup>3</sup>. Verf. empfiehlt nach verschiedenen Versuchen folgende Methode zur Bestimmung des Alkoholgehaltes in Fuselölen: 100,0 g alkoholhaltiges Fuselöl werden mit 50 ccm Petroläther versetzt und dreimal mit je 100 ccm Wasser je 2 Minuten lang kräftig im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Die vereinigten klaren wässrig-alkoholischen Auszüge werden der Destillation unter Zusatz von Kohlenpulver so lange unterworfen, bis ungefähr 150 ccm übergegangen sind. Das Destillat wird sodann mit 50 ccm Petroläther versetzt und zweimal mit je 100 ccm konz. Chlorcalciumlösung (Dichte 1,4 bei 15° C.) im Scheidetrichter je zwei Minuten lang ausgeschüttelt. Die erhaltenen alkoholischen Chlorcalciumlösungen werden mit Kohlepulver versetzt und davon genau 100,0 g abdestilliert. Aus der mittels der Mohr-Westphalschen Wage oder auf pyknometrischem Wege festgestellten Dichte des Destillats bei

1. Ber. d. D. chem. Ges. 1905, 486.  
3. Pharm. Zentralh. 1905, 568.

2. Compt. rendus 141, 880–81.

+ 15° C. wird dann mit Hilfe der Tafeln von Windisch zur Ermittlung des Alkoholgehaltes von Alkohol-Wasser-Mischungen der Alkoholgehalt des Destillats nach Gewichtsprozenten ermittelt. — Um die Trennungsfläche zwischen der Chlorcalcium-Alkohol- und Fuselöl-Petroläther-Schicht deutlicher zu machen, kann man dem zum Ausschütteln verwendeten Wasser eine kleine Menge Fuchsin zusetzen.«

*Zur Bestimmung des Äthylalkohols im Fuselöl* empfiehlt Ball<sup>1</sup> 20 ccm des Fuselöls mit 20 ccm Benzol und 60 ccm konz. Salzlösung zu schütteln. Nach dem Absetzen werden 50 ccm der Salzlösung abdestilliert und im Destillat der Alkoholgehalt durch Feststellung des spez. Gewichtes ermittelt.

*Die oxydierende Wirkung des unreinen Äthers*, welche bekanntlich auf der Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd, Ozon, Aldehyd oder Äthylperoxyd beruht, hatte J. Rossolimo<sup>2</sup> Gelegenheit zu beobachten, als er einen Äther, der drei Monate in einer Spritzflasche gestanden hatte, zum Ausschütteln einer wässrigen Koffeinjodalkylatlösung benutzen wollte. Schon eine geringe Menge des Äthers genügte, um das Alkylat vollständig unter Bildung von in Wasser und Alkohol unlöslichen Perjodiden zu zerstören.

### c. Drei- und mehrsäuerige Alkohole.

*Über eine direkte Methode zur Glycerinbestimmung*; von Shukoff und Schestakoff<sup>3</sup>. Verff. empfehlen zur Bestimmung des Glycerins folgende Methode, welche darauf beruht, daß man das Glycerin durch Aceton leicht extrahieren kann. Es handelt sich im wesentlichen darum, die glyzerinhaltige Flüssigkeit in die geeignete trockene Form überzuführen. Man dampft dazu die schwach alkalische Lösung bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur — sonst treten durch Verflüchtigung Verluste ein — bis zur Sirupkonsistenz ein. Setzt man dann entwässertes Natriumsulfat in einer Menge von ca. 20 g auf 1 g Glycerin zu, so erhält man eine trockene, leicht zerreibbare Masse, die sich im Soxhletapparat ohne Schwierigkeiten extrahieren läßt. Kork- und Kautschukverbindungen sind zu vermeiden, da sie durch Aceton angegriffen werden. Enthalten die Lösungen mehr als 40% Glycerin, so kann ihnen direkt Natriumsulfat zugesetzt werden. Nachdem das Aceton abdestilliert ist, wird das Glycerin bei 75–80° getrocknet, wobei gleichfalls wieder wegen Gefahr der Verflüchtigung ein Überschreiten der Temperatur sorgfältig vermieden werden muß. Das resultierende Glycerin ist sehr rein, ebenso erwiesen Beleganalysen die Brauchbarkeit der Methode.

*Vergleichende Bestimmungen des Glycerins*; von Fr. Schulze<sup>4</sup>. Verff. hat folgende vier Verfahren zur Bestimmung des Glycerins einer vergleichenden Prüfung unterzogen: 1. Das Permanganat-

1. Chem.-Ztg. 1905, 86.

2. Ber. d. D. chem. Ges. 1905, 774.

3. Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 294.

4. Chem.-Ztg. 1905, 97.

verfahren, nach welchem das Glycerin durch Permanganat und Kali in Oxalsäure und Kohlensäure gespalten und erstere bestimmt wird; 2. das Bichromatverfahren, nach welchem das Glycerin durch Bichromat und Schwefelsäure verbrannt wird und wobei man ermittelt: a) entweder die verbrauchte Menge an Bichromat (Hehner, Richardson-Jaffé), b) oder die entwickelte Kohlensäure (Gantter-Schulze); 3. die Acetinbestimmung; das Glycerin wird durch Essigsäureanhydrid quantitativ in Triacetin übergeführt, letzteres verseift und die zur Verseifung notwendige Menge Lauge ermittelt; 4. das Jodidverfahren nach Zeisel und Fanto, nach dem das Glycerin in Isopropyljodid übergeführt und dieses durch alkoholische Silbernitratlösung in Jodsilber verwandelt wird. Überblickt man die vom Verf. erhaltenen Ergebnisse, so zeigt sich bezüglich der einzelnen Verfahren: 1. Die Oxydation des Glycerins zu Oxalsäure findet weder unter den von Benedikt-Zsigmondy, noch von Herbig bzw. Mangold angegebenen Bedingungen mit jener Sicherheit statt, die durchaus notwendig ist, wenn dieses Verfahren als ein analytisches Verwendung finden soll. Man kann ganz brauchbare Ergebnisse erhalten, ist jedoch nie sicher, ob die Oxydation vollständig, unvollständig oder zu weit gegangen ist. Verf. hält es deshalb für richtig, das Benediktsche Verfahren fallen zu lassen, und ihm nur noch ein historisches Interesse beizumessen. 2. Das Acetinverfahren hat sich von Anfang an nicht bewährt. Abgesehen davon, daß es für verdünnte Glycerinlösungen direkt unbrauchbar ist, gibt es leider keine konstanten Werte. Will man es verwenden, so sind immer mehrere Kontrollbestimmungen notwendig, deren Mittel als richtig anzusehen ist. Nach des Verf. Dafürhalten wäre es ebenfalls das Beste, das Verfahren aus der Reihe der brauchbaren zu streichen. 2. Die Verbrennung des Glycerins zu Kohlendioxyd mittels Bichromat und Schwefelsäure ist eine vollständige, jedoch werden, wenn man den Verbrauch an Bichromat bestimmt, in der Regel zu hohe Ergebnisse erzielt. Im allgemeinen kann man annehmen, daß statt der geforderten 100% deren 110 erhalten werden. Es ist deshalb das Ergebnis um 10% zu erniedrigen oder aber der Titer der Hehnerschen Lösung zu erhöhen, sodaß man annimmt, 74,86 g  $K_2Cr_2O_7$  entsprechen nicht 10 g, sondern 11 g Glycerin. Die Messung der Kohlensäure nach dem vom Verf. modifizierten Gantterschen Verfahren gibt in der Regel etwas zu niedrige Werte, weil sich wahrscheinlich die Kohlensäure nicht vollständig austreiben läßt. Immerhin übertrifft diese Bestimmungsart an Genauigkeit die Hehnersche bedeutend, denn es werden statt 100% mindestens 95% gefunden. Will man hier eine Korrektur anbringen, so müßte man die erhaltenen Werte um etwa 2—3% erhöhen. Das Bichromatverfahren ist vorläufig bei der Glycerinbestimmung nur dann mit Sicherheit zu verwenden, wenn Phosphorsäure abwesend ist. 4. Die Zeisel-Fantosche Jodidbestimmung ist ein gut ausgearbeitetes, sicheres Verfahren. Wo es jedoch auf häufige Untersuchung von Glycerinen ankommt, wie es in den Fabriken der Fall ist, wird man es des Kosten-

punktes wegen nur als Kontrolle benutzen und der volumetrischen Bestimmung den Vorzug geben dürfen.

*Haltbare Nitroglycerinlösungen.* Zur therapeutischen Anwendung des Nitroglycerins bemerkte C. Binz<sup>1</sup>, daß der Grund der vielfach mit diesem Präparat beobachteten Mißerfolge zum großen Teil in der ungeeigneten festen Form (Tabletten) desselben zu suchen sei. Er empfiehlt deshalb eine Lösung aus Nitroglycerin 0,5, Alkohol. absolut. 12,0, die in braunem Tropfglas zu dispensieren ist und zu je 1 Tropfen täglich gegeben werden soll. Derartige alkoholische Lösungen halten sich bei gewöhnlicher Temperatur vor Licht und Luft geschützt ein Jahr lang vollkommen unzersetzt. Im zerstreuten Tageslichte aufbewahrt, ließen sie eine ganz geringe Zersetzung erkennen. Lösungen aus zersetztem Nitroglycerin mit Alkohol dargestellt zersetzten sich nicht weiter. Um die Zersetzung zu erkennen, genügt die Prüfung mit blauem Lackmuspapier. Sie deutet eine solche auch schon dann an, wenn sich quantitativ (oxydimetrisch durch Permanganat und acidimetrisch durch Natronlauge) noch nichts nachweisen läßt. Weitere Untersuchungen ergaben, daß auch die Gegenwart von organischen Stoffen, auch wenn sie nicht alkalisch reagieren, die Zersetzung begünstigt.

*Über die Phosphorsäureester des Glycerins;* von P. Carré<sup>2</sup>. Der Di-, wie der Triester werden durch kaltes Wasser zur Glycerophosphorsäure verseift und zwar ist diese Verseifung beim Triester ziemlich rasch (in 2—3 Tagen), beim Diester dagegen erst nach längerer Zeit beendet. In der Siedehitze ist der Verseifungsprozeß ein wesentlich rascherer, doch bildet sich in diesem Falle stets etwas freie Phosphorsäure. Entgegen den Angaben von Adrian und Trillat kann man die freie Glycerophosphorsäure sehr wohl durch Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und Einengen der wässerigen Lösung im Vakuum über Schwefelsäure darstellen, jedoch darf die Konzentration den Punkt  $2\text{PO}(\text{OH})_2\text{OC}_2\text{H}_5(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$  nicht überschreiten, weil sich bei stärkerer Konzentration der Diester zu bilden beginnt. Die freie Glycerophosphorsäure bildet eine sirupöse Flüssigkeit, die nicht ohne teilweise Zersetzung in Phosphorsäure und Diester erhitzt werden kann. Die Isolierung des Diesters,  $\text{OH} \cdot \text{PO} < (\text{O} \cdot \text{CH}_2)_2 > \text{CHOH}$ , scheiterte daran, daß dieser Ester die gleichen Löslichkeitsverhältnisse zeigt, wie der Monoester. Die Salze des Diesters sind in Wasser leichter löslich, als die der Glycerophosphorsäure. Der Triester,  $\text{POC}_2\text{H}_5\text{O}_3$ , ist in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton u. s. w. völlig unlöslich und daher von den beiden anderen Estern durch absoluten Alkohol leicht zu trennen. Dieser Ester stellt eine harte, schwammige, pulverisierbare Masse dar.

*Über die sauren Glycerophosphate;* von P. Carré<sup>3</sup>. Versucht

1. Therap. d. Gegenw. 1905, Nr. 2; d. Pharm. Ztg. 1905, 220.

2. Compt. rend. 188, 47.

3. Bull. de la Soc. chim. de Paris (3),

man das saure Baryumglyzerophosphat durch Sättigen der Glyzerophosphorsäure mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  in Gegenwart von Helianthin oder durch Zersetzen des neutralen Baryumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure in Gegenwart von Helianthin darzustellen, so erhält man beim Ausfällen durch Alkohol stets Gemische von neutralem und saurem Salz. Das gleiche ungünstige Ergebnis stellt sich ein, wenn man versucht, die Lösung des sauren Salzes, welche durch Sättigen der Glyzerophosphorsäure durch  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  in Gegenwart von Helianthin gewonnen worden ist, im Vakuum zur Trockne zu dampfen. Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß das saure Baryumglyzerophosphat durch Wasser sehr leicht in neutrales Salz und freie Säure zerlegt wird, daß es also unmöglich ist, das saure Salz aus seiner wässrigen Lösung in reiner Form abzuscheiden. Die sauren Calciumglyzerophosphate des Handels enthalten aus dem gleichen Grunde ebenfalls neutrales Salz.

*Über die natürliche und die synthetische Glycerinphosphorsäure*; von F. B. Power und F. Tutin<sup>1</sup>. Carré hat gezeigt, daß bei der gewöhnlichen Darstellungsweise der Glycerinphosphorsäure außer dieser auch noch der Di-Ester des Glycerins entsteht. Verff. haben nach Carrés Methode reine Glycerinphosphorsäure dargestellt und die Salze derselben mit den Alkalien, alkalischen Erden, Zink und Mangan untersucht. Verff. wenden sich gegen die von Willstätter und Lüdeke<sup>2</sup> gemachten Beobachtungen. Diese letzteren Autoren haben bei der Darstellung der synthetischen Glycerinphosphorsäure eine Verunreinigung mit dem Di-Ester nicht berücksichtigt. Ein Vergleich der nach ihrer Methode dargestellten Salze mit den reinen Salzen zeigt, daß sie ein Gemisch der Salze des Monoesters (Glycerinphosphorsäure) und des Di-Esters vor sich gehabt haben.

*Die Prüfung der Glyzerophosphate* hat sich nach J. D. Riedel<sup>3</sup> auf die Abwesenheit von ungebundener Phosphorsäure und freiem Glycerin zu erstrecken. In der kaltbereiteten wässrigen Lösung darf auf Zusatz von molybdänsaurem Ammon im Überschuß keine Fällung entstehen (beim Erwärmen tritt Zersetzung ein). Schüttelt man die Salze mit absolutem Alkohol, filtriert die Ausschüttelung und verdunstet das Filtrat, so darf im Rückstande kein Glycerin enthalten sein. Weiterhin werden die Glyzerophosphate in der üblichen Weise in 5 %ig. Lösung auf Sulfat, Chlorid, Baryum und mit Ausnahme des Eisensalzes auf Schwermetalle geprüft; geringere Mengen Chlorid müssen für zulässig erachtet werden. Auf Ammoniak, welches in einigen Glyzerophosphaten beobachtet wurde, prüft man in gewohnter Weise durch Erwärmen mit Natronlauge. In einigen Fällen war dabei auch ein deutlicher Geruch nach Pyridin festzustellen. Zur Bestimmung der Phosphorsäure in den Glyzerophosphaten wurde die von Astruc<sup>4</sup> empfohlene Methode angewendet

1. Journ. of the Chem. Soc. Bd. 87 u. 88, 249. 2. Ber. d. D. chem. Ges. 1904, 3753. 3. J. D. Riedel, Berlin, Bericht 1904, 73. 4. dies. Bericht 1896, 291.



und gleichzeitig einer Nachprüfung unterzogen, wobei sich ergab, daß dieselbe nur bei den Alkalisalzen mit einigem Vorteil anwendbar ist, bei den Calcium- und Magnesiumverbindungen sind die Ergebnisse ungenau, weil der Farbumschlag des Methylorange nicht scharf eintritt, beim Eisenglyzerophosphat ist sie überhaupt nicht zu gebrauchen, weil der Farbumschlag gar nicht zu erkennen ist. Zur Kontrolle des maßanalytischen Verfahrens nach Astruc wurde die Phosphorsäure nach dem Schmelzen der Salze mit Soda und Salpeter, Auflösen der Schmelze in verdünnter Salpetersäure, Ausfällen mit Ammoniummolybdat und Überführung in Ammonium-Magnesiumphosphat in bekannter Weise als Magnesiumpyrophosphat zur Wägung gebracht. (Bei den Alkalisalzen erübrigt sich naturgemäß die Fällung mit Ammoniummolybdat.)

*Über die organischen Verbindungen des Phosphors;* von P. Marfori<sup>1</sup>. Die Glycerinphosphorsäure geht nach Darreichung erheblicher Mengen von Glycerophosphaten nicht in den menschlichen Harn über. Der in der Form von Glycerophosphaten dargereichte Phosphor wird vom Darmkanal vollständig resorbiert und nur zum kleinsten Teil mit dem Harn ausgeschieden. Mithin ist der Schluß gerechtfertigt, daß die Glycerinphosphorsäure den Phosphor in einer leicht resorbierbaren und assimilierbaren Form enthält.

*Sorbierit* nennt Gabriel Bertrand<sup>2</sup> einen Zucker, den er aus den Vogelbeeren neben Sorbit isoliert hat; dieselbe Substanz war schon von Vincent und Meunier als Sirup erhalten worden und wurde von diesen Forschern als ein Oktit angesprochen. Bertrand wies dagegen nach, daß ein sechswertiger Alkohol vorliegt, ein Isomeres des Sorbits und Mannits von der Bruttoformel:  $C_6H_{14}O_6$ . Der neue Zucker kristallisierte aus absolutem Alkohol in äußerst zerfließlichen klinorhombischen Prismen, die bei 75° schmelzen und links drehend sind. Die Darstellung dieses neuen Zuckers, der in geringen Mengen den Sorbit begleitet, geschieht aus den Mutterlaugen der Sorbits mit Hilfe des Sorbosebakteriums. Dieses setzt Sorbit vollständig in Sorbose um, von welcher, da Sorbose in Alkohol schwer löslich ist, *Sorbierit* leicht getrennt werden kann.

*Über die Synthese und die chemische Natur des Sorbierits;* von Gabriel Bertrand<sup>3</sup>. Der im Saft der Vogelbeeren sich findende *Sorbierit*  $C_6H_{14}O_6$  ist identisch mit dem d-Idit. Zur Synthese des d-Idits unterwirft man das Gemisch von d-Sorbit und d-Idit, wie es durch Reduktion von Sorbose mittels Natrium-Amalgam in saurer Lösung erhalten wird, in einer Hefebouillon der Einwirkung des Sorbosebakteriums, wobei der d-Sorbit in Sorbose verwandelt wird, scheidet den zurückbleibenden d-Idit in Form seines Acetals ab und zerlegt letzteres wieder. Der natürliche und synthetische d-Idit zeigen die gleichen physikalischen und chemischen Eigenschaften.

1. Arch. di Fisiol. Bd. II, 217; d. Biochem. Centralbl. 1905.

2. Compt. rend. 189, 802.

3. Ebenda 189, 988—86.

d. Fettsäuren der Formel  $C_nH_{2n}O_2$ , Aldehyde und Ketone.

*Über Ameisensäure und deren titrimetrische Bestimmung;* von E. Rupp<sup>1</sup>. Nach dem Goldschmidtschen Patentverfahren wird seit einiger Zeit in grosser Menge Ameisensäure für technische Zwecke durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf gepulvertes Ätznatron unter Druck gewonnen. Die aus dem Natriumformiat gewonnene Ameisensäure enthält etwas Chlor und gibt bei der Verdünnung mit Wasser eine minimale Trübung, wahrscheinlich von Schwefel herrührend. Zur Entfernung des letzteren verdünnt man die Säure bis zum spezifischen Gewicht 1,063, läßt einige Tage absetzen und filtriert. Zur Entfernung des Chlors versetzt man die konzentrierte Säure mit etwa 1 g Bleiglätte für 1 l, schüttelt während 24 Stunden öfters um und destilliert dann aus einer Glasretorte im Sandbade ab. Zur Bestimmung des Gehaltes an Ameisensäure empfiehlt Verf. folgendes Verfahren: In einer gut schließenden Glasstöpselflasche verdünnt man ein geeignetes Volum Bromlauge (15 g Ätznatron, 5 ccm Brom, Wasser zu 500 ccm) von bekanntem Jodwerte mit Wasser auf ca. 70–100 ccm, setzt ein derart bemessenes Volum der zu bestimmenden Ameisensäure hinzu, daß etwa die Hälfte der Bromlauge im Überschusse verbleibt. Alsdann setzt man tropfenweise verdünnte Salzsäure hinzu, bis die an der Einfallstelle auftretende Bromgelbfärbung eben bestehen bleibt. Alsdann läßt man etwa 30 Minuten im Dunkeln stehen, gibt alsdann 1 g Jodkalium und 10–20 ccm verdünnte Salzsäure hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{10}$  N-Thiosulfatlösung. Die Differenz zwischen ursprünglichem und schließlichem Thiosulfatwerte ergibt den auf Ameisensäure entfallenden Verbrauch. 1 ccm  $\frac{1}{10}$  N-Natriumthiosulfatlösung entspricht 0,0023 g HCOOH.

*Ein neues Formiat* hat Vintilescu<sup>2</sup> aus Ameisensäure und einem ungenannten Alkali dargestellt. Es zersetzt sich nicht im Magensaft und enthält 80 % Säure. Man gibt täglich 1 g bei Muskelschwäche, allgemeiner Mattigkeit und in allen den Fällen, in denen eine allgemeine Anregung erstrebt wird.

*Zur Entstehung von Essigsäure bei der alkoholischen Gärung;* von R. Reisch<sup>3</sup>. Bei der alkoholischen Gärung entsteht als Nebenprodukt Essigsäure. Diese wird nicht durch Einwirkung des Luftsaauerstoffes auf den Alkohol gebildet, sondern ist ein Produkt der Lebenstätigkeit der Hefezellen. (Versuche unter Luftabschluß in  $CO_2$ -Atmosphäre.) Sie ist ferner gebunden an die Gärtätigkeit der Hefezellen, da in Medien, die eine Vermehrung der Hefen ohne Gärung gestatten, keine Essigsäure erzeugt wird. Die Funktion der Essigsäurebildung ist eine von der Heferasse abhängige und für diese charakteristische Eigenschaft. Im Beginn des Gärprozesses, bei Zuckerverbrauch ohne merkliche Alkoholbildung,

1. Archiv d. Pharmaz. 1905, 69.  
1906, 1442.

2. Deutsch. Med. Wochenschr.  
3. Centralbl. f. Bakteriologie. 2, Nr. 18–20.

wird kaum Essigsäure gebildet. Sofort nach Eintritt der eigentlichen Gärung und Alkoholbildung wächst der Essigsäuregehalt stark an, die Zunahme flaut aber schnell ab und hört bald ganz auf. Zusatz von Alkohol, der die Hefetätigkeit im allgemeinen hemmt, ist innerhalb der Versuchsgrenzen ohne Einfluß auf die Essigsäureproduktion. Zusatz von Essigsäure vor der Gärung wirkt nicht nur äußerst schädigend auf die Essigsäurebildung der Hefen, sondern verursacht sogar mitunter eine Verminderung des ursprünglichen Essigsäuregehalts; wahrscheinlich infolge Bildung von Essigestern. Diese Tatsache hat möglicherweise praktische Bedeutung für die Beseitigung des Essigstichs im Weine durch Umgärung.

*Über die Verflüssigung von gelatiniertem Liquor Aluminii acetici*; von C. Dietrich<sup>1</sup>. Verf. stellte fest, daß der Liquor Aluminii acetici durch einen Zusatz von Borsäure nicht nur haltbar gemacht wird, sondern ein bereits gelatinierter Liquor durch dieselbe wieder verflüssigt werden kann. Auch K. Ludwig<sup>2</sup> empfiehlt zu Verdünnungen von Aluminiumacetatlösungen, um dieselben haltbar zu machen, Borsäure, und zwar etwa 3%, hinzuzusetzen.

*Herstellung eines unlöslichen Aluminiumacetates durch Erhitzen von Aluminiumacetatlösungen*. Man gewinnt eine hochwertige Form eines fast unlöslichen Aluminiumacetates mit einem Gehalt von etwa 72 % Essigsäure, wenn man die wässerigen Lösungen der Aluminiumacetate üblicher Konzentration von etwa 5 % Gehalt an mit reichlich Essigsäure versetzt und unter Umrühren kocht. Die Fällung des basischen Acetates geht sehr schnell von statten und ergibt eine große Ausbeute. Der Niederschlag ist dicht und frei von den suspendierten unlöslichen Formen der essigsäurearmen, stark basischen Acetate, so daß er sich ohne Verlust und leicht trennen läßt. Die Bildung des Niederschlages kann durch erhöhte Konzentration der Aluminiumacetatlösungen begünstigt werden. Die gleiche Form eines hochwertigen, unlöslichen Aluminiumacetates wird erhalten, wenn man die wässerigen Lösungen der neutralen Acetate unter Druck erhitzt, wodurch die Entstehung der basischen Verbindungen vermieden und eine reiche Ausbeute erzielt wird. Beispielsweise wird eine hochprozentige Aluminiumacetatlösung von etwa 15 % Acetat mit  $\frac{1}{3}$  konzentrierter Essigsäure versetzt und unter Umrühren so lange gekocht, als noch ein Niederschlag reichlich fällt, oder es wird eine wässrige Lösung von Neutralaluminiumacetat von etwa 15 % Gehalt im Autoklaven erhitzt. Der Niederschlag wird in beiden Fällen in bekannter Weise getrennt, gewaschen und getrocknet. Er bildet ein sehr mild adstringierend wirkendes, völlig ungiftiges Exsikkans, das bei der Anwendung Essigsäure und nur Spuren von Acetat abspaltet. D. R.-P. 160 348. Dr. R. Reiß, Charlottenburg<sup>3</sup>.

1. Pharm. Ztg. 1905, 850. 2. Münch. Med. Wochenschr. 1905, No. 14. 3. Apoth.-Ztg. 1905, 451.

*Lenicet*, ein neues Aluminiumacetatpräparat, welches bei der Behandlung übermäßiger Schweißabsonderung therapeutische Verwendung finden soll, besteht nach Aufrecht<sup>1</sup> aus basischem Aluminiumacetat, welches auf 1 Mol. Tonerde 2 Mol. Essigsäure enthält und der Zusammensetzung  $Al_2(OH)_2(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$  entspricht.

Zur Prüfung des *Liquor Ammonii acedici* auf den Gehalt an Ammoniumacetat empfiehlt F. Merson<sup>2</sup> folgendes Verfahren: Man verdünnt eine geringe Menge des Liquors mit 100 ccm Wasser und gibt Lackmuslösung zu. Andererseits gibt man in ein 25 ccm fassendes Gefäß 9 ccm Normalschwefelsäure, der ebenfalls Lackmuslösung zugefügt wurde. Dieses Gefäß verbindet man nun direkt mit einem Kühler, dessen Rohr bis beinahe an die Flüssigkeitsschicht heranreicht, nachdem man vorher in das Ende des Kühlrohrs einen Baumwollpfropfen eingesteckt hat. Auf diesen tröpfelt man dann vorsichtig noch 1 ccm Normalsäure, so daß nun im ganzen 10 ccm in der Vorlage sind, und verbindet das andere Ende des Kühlers mit dem Ammoniumacetatgefäß, gibt in dieses 20 ccm Normalalkali und erhitzt bis zum schwachen Sieden, bis ein Tropfen des Destillats nicht mehr alkalisch reagiert. Nach dem Erkalten bestimmt man dann in der Vorlage den Überschuß an Säure durch Normalalkali und in dem Destillationsgefäß den Überschuß an Alkali durch Normalsäure.

*Die Fabrikation von Natriumacetat aus Holzessig*; von C. Bauer<sup>3</sup>. Bei der Darstellung von Natriumacetat aus Holzessig läßt sich durch Umkristallisieren ein reines Präparat nicht erhalten, da der rote, den Kristallen anhaftende Farbstoff sich durch Umkristallisieren nicht entfernen läßt. Verf. fand nun, daß man durch Zusatz von Ätznatron zu der konz. Lösung des unreinen Natriumacetats hellgelbe Kristalle erhält, die durch Umkristallisieren ein reines weißes Produkt ergeben.

*Die Darstellung von Liquor Plumbi subaceticici auf kaltem Wege*, die schon von verschiedenen Seiten in Vorschlag gebracht worden ist, erfordert nach neueren Versuchen von F. Merson<sup>4</sup> nicht so viel Zeit, wie man bisher angenommen hat. Schon nach 12 Stunden war die Umsetzung zwischen Bleizucker und Bleiglätte vollkommen gelungen. Man verarbeitet die beiden gut gepulverten Substanzen mit möglichst wenig Wasser zu einer weichen Paste und läßt diese so lange im Mörser stehen, bis sie sich gröblich pulvern läßt. Erst dann gibt man sie in eine Flasche, fügt die nötige Menge Wasser hinzu und läßt unter öfterem Umschütteln mindestens 12 Stunden stehen. Dann läßt man absetzen und filtriert.

Zur Gehaltsbestimmung des *Liquor Plumbi subaceticici* schreibt die Pharm. Brit. vor, daß je 1 g zur vollkommenen Fällung 17 ccm

1. Pharm. Ztg. 1905, 885. 2. Pharm. Journ. 1905, Nr. 1804; d. Pharm. Ztg. 1905, 90. 3. Chem.-Ztg. 1905, 181. 4. Pharm. Journ. 1905, Nr. 1804; d. Pharm. Ztg. 1905, 89.

$\frac{1}{10}$ -Normalschwefelsäure erfordern soll (spez. Gew. des englischen Liquor = 1,275). Nach F. Merson<sup>1</sup> ist folgende gravimetrische Methode sicherer: Man mischt 50 ccm Wasser mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure, erhitzt die Mischung auf 90° C. und gibt genau 1 ccm Bleiessig zu. Man dekantiert dann den Inhalt des Gefäßes auf ein mit Wasser befeuchtetes Doppelfilter und wäscht den Niederschlag mit warmem Wasser, bis das Ablaufende frei von Säure ist. Dann wird getrocknet und gewogen. Man kann auch, um selbst den geringsten Verlust an Bleisulfat zu vermeiden, den Niederschlag mit heißer, gesättigter Bleisulfatlösung auswaschen.

Zum Nachweis von Acetaten wird nach S. R. Benedict<sup>2</sup> die von allen Kationen außer Natrium befreite Lösung mit Natriumkarbonat gerade alkalisch gemacht, dann Silbernitratlösung im Überschuß zugegeben und der Niederschlag abfiltriert. Das überschüssige Silber wird mit etwas Normal-Natriumchloridlösung entfernt und die filtrierte Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt. In einem zweiten Reagensrohre werden 2 ccm N-Kobaltnitratlösung mit 2 oder 3 Tropfen N-Essigsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Beim Vermischen der beiden Lösungen erhält man sofort einen schweren, schwarzen Niederschlag von Kobaltsulfid, wenn die Probelösung Acetat enthielt. Auf diese Weise soll man Acetate noch in  $\frac{1}{500}$  Normallösung nachweisen können; sie ist anwendbar in Gegenwart aller starken und schwachen Säuren, die unlösliche Silbersalze bilden.

Über die natürlich vorkommende Heptadecylsäure; von D. Holde<sup>3</sup>. Verf. konnte nachweisen, daß alle bisher in der Natur aufgefundenen höheren Fettsäuren mit ungerader Kohlenstoffzahl nur Gemische von Säuren mit grader C-Zahl sind.

Synthese von Formaldehyd. D. L. Chapman und A. Holt jun.<sup>4</sup> gelang es, mit auf hoher Temperatur gehaltenem Platindraht Formaldehyd in folgenden Mischungen synthetisch darzustellen: a. Kohlenoxyd und Wasserstoff, b. Kohlenoxyd, Wasserstoff und Dampf, c. Kohlenoxyd und Dampf, d. Kohlensäure und Wasserstoff. Alle Versuche, Formaldehyd in merkbarer Menge beim Durchleiten derselben Gasmischungen durch erhitzte Glasröhren zu erhalten, waren bei Temperaturen unter 500° ohne Erfolg.

Zur Kenntnis des Formaldehyds und der Formiatbildung. Formaldehyd verhält sich nach neueren Untersuchungen von H. u. A. Euler<sup>5</sup> wie eine schwache Säure, deren Stärke genau gemessen werden kann; es liegt ein wirklicher Neutralisationsvorgang vor. Als Säure bildet er mit starken Basen Salze. Die Dissoziationskonstante des Formaldehyds als Säure beträgt bei 0° 1,10 · 10<sup>-14</sup>. Weiter zeigten die Verf., daß die Bildung von Natrium- und

1. Pharm. Journ. 1905, Nr. 1804; d. Pharm. Ztg. 1905, 89. 2. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 886. 3. Ber. d. D. chem. Ges. 1905, 1247. 4. Proc. Chem. Soc. May 17, 1905; d. Pharm. Ztg. 1905, 608. 5. Ber. d. D. chem. Ges. 1905, 2551.

Baryumformiat aus Formaldehyd und Natriumhydroxyd bezw. Baryt eine Reaktion zweiter Ordnung, bei großem Überschuß an Formaldehyd aber eine solche erster Ordnung ist. Die Formiatbildung ist ein reiner Spaltungsprozeß ohne Oxydation, denn die Reaktion verläuft in einer Wasserstoffatmosphäre ebenso schnell wie unter Sauerstoff. Durch Kalk wird Formiat viel schneller gebildet als durch Natron und Baryt.

*Über Formaldehydlösungen;* von Carl Goldschmidt<sup>1</sup>. Von Wasser wird Formaldehyd bis zu 50 % aufgenommen und es bildet sich ein Hydrat, das Methylenglykol  $CH_2(OH)_2$ ; die käuflichen Lösungen enthalten 36–40 % Formaldehyd; bei der Verdünnung einer konzentrierten Lösung findet Wärmeentwicklung statt, indem Methylenglykol Wasser abspaltet. Die thermochemischen Untersuchungen erklären, daß aus Wasser und Gas Hydrate entstehen; durch Wärme kann das Gas nicht ausgetrieben werden, nur durch Druck und Dampfstrom. Die Bildungswärme des gelösten Gases beträgt 40,3 Kalorien, die des freien Gases beträgt 26 Kalorien; die Lösungswärme beträgt 15 Kalorien. Methylenglykol löst Chinoline, Isochinoline wie Alkohol. Beim Arbeiten mit konzentrierten Lösungen von Formaldehyd arbeiten wir mit Methylenglykol. Dieses spaltet Wasser ab mit einem Wasserstoff einer anderen Gruppe.

*Studien über Formaldehyd. Formaldehyd in wässriger Lösung;* von Friedr. Auerbach und Herm. Barschall<sup>2</sup>. Die Ergebnisse ihrer Arbeit fassen Verff. folgendermaßen zusammen: 1. Wässrige Formaldehydlösungen wurden durch Sublimation von Trioxymethylen in Stickstoffströme und Auffangen der Dämpfe in Wasser hergestellt. 2. Zur Analyse von Formaldehydlösungen ist die Sulfitmethode von Lumière und Seyewetz sehr geeignet, wenn man die Korrektur für die Hydrolyse der Sulfitlösung in rationeller Weise vornimmt. Wo es sich um kleine Mengen verdünnter Lösungen handelt, ist die Romijnsche Jodmethode vorzuziehen. Bei der Anwendung der letzteren sind einige Vorsichtsmaßregeln zu beachten. Verff. haben die spezifischen Gewichte rein wässriger Formaldehydlösungen bei 18 ° festgestellt.

$gCH_2O$ in 100 ccm Lösung	$gCH_2O$ in 100 g Lösung	Spez. Gewicht
2,24	2,23	1,0054
4,66	4,60	1,0126
11,08	10,74	1,0811
14,15	18,59	1,0410
19,89	18,82	1,0568
25,44	23,73	1,0719
30,17	27,80	1,0853
37,72	34,11	1,1057
41,87	37,58	1,1158

1. Pharm. Centralh. 1905, 643.  
23, 584.

2. Arb. d. Kais. Ges.-A. Bd.

Durch kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen wurde die Abhängigkeit des durchschnittlichen Molekulargewichtes von Formaldehyd in seinen wässrigen Lösungen von der Konzentration ermittelt. Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die so gefundenen Werte macht es sehr wahrscheinlich, daß in wässrigen Formaldehydlösungen ein Gleichgewicht zwischen einfachen und trimeren Formaldehydmolekeln herrscht. Die aus anderen Gründen nahegelegte Annahme einer Hydratation des gelösten Formaldehyds, und zwar sowohl der einfachen Molekel (zu Methylenglykol), als der polymeren Molekel, bringt die Versuchsergebnisse zu einer noch besseren Übereinstimmung mit den theoretisch berechneten Werten. Für die Möglichkeit, daß in den höchst konzentrierten Lösungen noch kleine Mengen höherer Polymerer vorkommen, finden sich Andeutungen. Das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Molekelarten in wässrigen Formaldehydlösungen ist reversibel. Es wird sowohl beim Auflösen von Formaldehydgas als von festem, polymerem Paraformaldehyd in kurzer Zeit erreicht. Der Zustand wässriger Formaldehydlösungen ist also kurze Zeit nach ihrer Herstellung nicht mehr von der Art der Herstellung, sondern nur noch von der Konzentration und der Temperatur abhängig. Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht in der Lösung etwas zu Gunsten der einfachen Molekel. Die Spaltung der polymeren Molekel verläuft daher unter Absorption von Wärme. Die Angaben von Foelsing, betr. das Konservierungsmittel »Sterilisol« und den Unterschied zwischen im Vakuum hergestellten Paraformaldehydlösungen und gewöhnlichen Formaldehydlösungen, entsprechen nicht den Tatsachen. Bei der Destillation wässriger Formaldehydlösungen beliebiger Konzentration ist das Destillat stets ärmer, der Rückstand stets reicher an Formaldehyd als die ursprüngliche Lösung. Diese Tatsache ist für die Verfahren des Nachweises und der Bestimmung von Formaldehyd zu beachten. Der Siedepunkt wässriger Formaldehydlösungen bei normalem Druck fällt mit zunehmender Konzentration von 100° auf 99°. Entgegen einem allgemeinen Satze von Konowalow hat daher bei der fraktionierten Destillation wässriger Formaldehydlösungen der Rückstand einen höheren Dampfdruck als das Destillat. Die Lösungen müßten sich also in einem labilen Gleichgewichte befinden. Die Ursachen, warum dieses nicht in Erscheinung tritt, werden von den Verff. erörtert. Durch quantitative Verfolgung der Verhältnisse bei der Destillation wurde die Abhängigkeit des Formaldehydgehaltes der Dämpfe siedender Formaldehydlösungen vom Formaldehydgehalte der Lösungen ermittelt und daraus die Partialdrücke des Formaldehyds in seinen Lösungen bei 100° berechnet. Nach der Methode des Luftdruckleitens wurden die Partialdrücke des Formaldehyds in seinen wässrigen Lösungen bei 18° ermittelt. Die Kleinheit dieser Werte spricht für die Annahme, daß das Formaldehydgas bei der Auflösung in Wasser nur zum kleinsten Teile seinen Molekularzustand beibehält, zum größten Teile dagegen in hydratisierte und in poly-

merisierte Moleküle übergeht. Aus den Partialdruckversuchen wurden die Formaldehydmengen berechnet, welche in einem gegebenen, bei  $18^\circ$  mit dem Dampfe einer Formaldehydlösung gesättigten Lufttraume enthalten sind.

Über die Eigenschaften des käuflichen Formalins berichtete K. Schulz<sup>1</sup>, der allerdings nur Präparate des russischen Handels vor sich hatte. Danach erscheint es notwendig, einen geringen Gehalt des Formaldehyds an Ameisensäure zuzulassen, den Säuregehalt aber in den Prüfungsangaben der Pharmakopöe nach oben hin zu begrenzen. Verf. hält etwa 0,25% Ameisensäure für zulässig und hält ferner auch die vom Deutschen Arzneibuch geforderte vollkommene Flüchtigkeit des Formaldehyds nicht für durchführbar, da in den besten Handelssorten 1,5 mg Asche aus 1 ccm beim Verdunsten und Glühen nachgewiesen wurde.

Über eine sehr empfindliche Reaktion des Formaldehyds und der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes, welche ebenfalls eine Farbenreaktion der Eiweißsubstanzen darstellt; von E. Voisenet<sup>2</sup>. Wird ein Eiweißkörper in wässriger Lösung oder Suspension in Gegenwart einer Spur von Formaldehyd mit sehr schwach nitrithaltiger Salzsäure behandelt, so tritt je nach der Menge des vorhandenen Formaldehyds eine schwach violett rosa bis tief violett blaue Färbung auf. Zur Anstellung dieser Probe ist eine 3,6%ige Kaliumnitritlösung, reine konz. Salzsäure vom spez. Gewicht 1,18 und eine 5%ige Lösung von 40%igem Formalin nötig. Der Salzsäure wird pro Liter 0,5, bzw. 0,25 ccm der erwähnten Nitritlösung zugesetzt; im folgenden heißt die erstere Säure starke, die letztere schwache Nitritsäure. 0,1 g fein pulverisiertes Eiereiweiß übergießt man mit 2—3 ccm Wasser, bzw. man bringt 2—3 ccm Eiweißlösung in ein Reagensrohr, gibt einen Tropfen der Formaldehydlösung hinzu und mischt mit dem dreifachen Volum starker Nitritsäure, worauf sofort eine Rosafärbung auftritt, die innerhalb 5 Minuten in ein intensives Violettblau übergeht. Erwärmen auf etwa  $50^\circ$  begünstigt die Reaktion. Bei Abwesenheit von Formaldehyd erscheint erst nach Stunden eine schwache Rosafärbung, deren Deutlichkeit mit dem Eiweißgehalt der Lösung zu-, mit dem Nitritgehalt derselben aber abnimmt. Die erwähnte Probe ist derart empfindlich, daß bei Verwendung der schwachen Nitritsäure nach 20 Minuten langem Erwärmen auf  $50^\circ$  noch ein Formaldehydgehalt von 1 : 10 000 000 sichtbar wird. In dem Maße, wie die Zeit zwischen dem Zusatz des Formaldehyds und der Ausführung der Probe sich vergrößert, nimmt die Empfindlichkeit der Reaktion ab, doch läßt sich nach 48 Stunden immer noch ein Formaldehydgehalt von 1 : 1 000 000 deutlich nachweisen. — Bei einer gegebenen, gleichbleibenden Menge von Eiweiß und Nitrit nimmt die Intensität der Färbung mit wachsendem Formaldehydgehalt zunächst zu, dann wieder ab und schließlich bleibt, wenn der Form-

1. Pharm. Journ. 1905, 1.  
83, 1196.

2. Bull. de la Soc. chim. de Paris (8)



aldehyd in großem Überschuß zugegen ist, die Reaktion völlig aus. Diese Probe ist gleichfalls eine empfindliche Reaktion auf Eiweißstoffe, wobei ein Überschuß an letzteren nicht schadet. Ein geringer Überschuß von salpetriger Säure verhindert das Auftreten dieser Farbenreaktion, andererseits ist letztere eine empfindliche, aber nicht charakteristische Probe auf salpetrige Säure, denn auch andere Oxydationsmittel, wie z. B. Nitrate, rufen dieselbe hervor. Aus letzterem Grunde ist peinlich darauf zu achten, daß alle zur Anwendung kommenden Reagenzien, einschließlich des destillierten Wassers frei von oxydierenden Stoffen sind. Die meisten Aldehyde, wie Acetaldehyd und seine Polymeren und überschüssiger Formaldehyd (s. o.), ferner Reduktionsmittel, wie  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , naszierender  $\text{H}$ , verhindern die Reaktion oder zerstören sie. Akrolein und Benzaldehyd rufen eine grünlichblaue bzw. indigoblaue Färbung hervor.

*Der Nachweis sehr kleiner Mengen Formaldehyd* ist nach C. Goldschmidt<sup>1</sup> durch Anilin oder salzsaures Phenylhydrazin und Eisenchlorid mit Sicherheit zu führen. Gibt man Anilin zu einer Lösung, die  $\text{CH}_2\text{O}$  enthält, so bildet sich Anhydroformaldehydanilin. Eine Trübung entsteht noch bei 1:20 000 Verdünnung. Setzt man zu einer Formaldehydlösung salzsaures Phenylhydrazin und Ferrichloridlösung, sowie Schwefelsäure, so entsteht eine intensive Rotfärbung. So kann man einen Teil  $\text{CH}_2\text{O}$  in 40 000 T.  $\text{H}_2\text{O}$  nachweisen. Außerdem läßt sich Formalin nachweisen, indem man salzsaures Phenylhydrazin, Nitroprussidnatrium und konzentrierte Natronlauge zugibt; es bildet sich eine blaue Lösung, die sich mit der Zeit rötet.

*Zum Nachweis von Formaldehyd* hat Fred. Bonnet jr.<sup>2</sup> die Morphinreaktion mit Formaldehydschwefelsäure in einer anderen Anordnung herangezogen. Zu diesem Zweck verwendete er eine Lösung von 0,35 g Morphinsulfat in 100 ccm kalter reiner Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84). Gießt man von dieser frisch bereiteten Lösung 1 ccm in einer Abdampfschale über eine formaldehydhaltige Masse, so wird die Lösung je nach der Formaldehydmenge von rosa bis dunkelblau gefärbt. Auf diese Weise werden noch 4 Teile Formaldehyd in 1 000 000 erkannt. Aceton, Äthyläther, Äthylalkohol, Chloralhydrat, Chloroform, Ameisensäure und Schwefelkohlenstoff geben keine Reaktion, während Methylalkohol, Acetaldehyd und Akrolein blaßbräunliche und Benzaldehyd sowie Fuselöl hellgelbe Färbungen bewirken, die jedoch mit der Formaldehydreaktion nicht zu verwechseln sind. Da die Zeit, innerhalb welcher die erste Ringbildung oder Färbung auftritt, schon einen Anhalt für die vorhandene Formaldehydmenge bietet, hat Verf. zu diesem Zweck besondere Tabellen aufgestellt.

*Der Nachweis von Formaldehyd* läßt sich nach Théronon<sup>3</sup>

1. Journ. f. prakt. Chem. 1905, No. 28; d. Pharm. Ztg. 1905, 1096.  
2. Journ. Chem. Soc. XXVII, 601; d. Pharm. Centralh. 1905, 912. 3. Rép. de Pharm. 1905, No. 10; d. Pharm. Ztg. 1905, 920.

auch mit Hilfe von Metol (schwefelsaures Methylparaamidophenol) führen, welches in der Kälte langsam, schneller beim Erwärmen mit Formaldehyd eine granatrote Färbung gibt. Doch darf die Wärme  $75^\circ$  nicht übersteigen, da sonst die charakteristische Färbung sich verwischt und in Braungelb übergeht. Die Reaktion tritt noch bei Verdünnungen von 1 : 40 000 ein und wird weder durch Essigsäure oder Milchsäure, noch durch Natrium- oder Magnesiumsulfat gestört. Nur geht bei Gegenwart von Alkalien die granatrote Färbung in Rotbraun über. Will man in der Milch auf diese Weise Formaldehyd nachweisen, so fällt man das Kasein durch einige Tropfen verdünnter Essigsäure, filtriert und gibt zu dem so erhaltenen Milchserum einige Metolkristalle. Man erhitzt nun im Wasserbad auf etwa  $75^\circ$  und wird spätestens nach einer halben Stunde die geschilderte Reaktion beobachten, wenn Formaldehyd zugegen war.

Für die *titrimetrische Bestimmung des Formaldehyds* empfehlen Fresenius und Grünhut<sup>1</sup> die Wasserstoffperoxydmethode von Blank und Finkenbeiner in folgender Fassung: Etwa 3 g Formaldehydlösung (Formol) werden in ein zylindrisches Wägeröhrchen eingewogen. Man mißt nunmehr in einen Erlenmeyer-Kolben von 500 ccm Inhalt 25—30 ccm kohlensäurefreie  $\frac{1}{10}$  N-Natronlauge ein und läßt das geöffnete Wägegläschen so hineingleiten, daß nichts von seinem Inhalt ausfließt, vermischt erst dann durch Schwenken des Kolbens und beginnt sofort mit der Zugabe von 50 ccm 3 %ig. Wasserstoffperoxyd, das innerhalb 3 Minuten (nicht länger und nicht kürzer) zugesetzt werden muß. Man läßt noch 2—3 Minuten bzw. bei Formol von geringerem Gehalt als 30 Vol.-% 10 Minuten stehen und titriert den Überschuß der Lauge mit N-Schwefelsäure zurück unter Verwendung von Lackmustinktur oder Azolitmin. Eine etwaige Acidität des Formol und des Wasserstoffperoxyds muß ebenfalls mit demselben Indikator bestimmt und berücksichtigt werden. Verff. machten darauf aufmerksam, daß die Reihenfolge im Zusetzen der Flüssigkeit wie auch die angegebenen Zeiten genau eingehalten werden müssen, ebenso wie das Reaktionsgemisch nicht gekühlt werden darf, da sonst falsche Resultate erhalten werden. Die Methode von Romijn haben die Verff. nur insofern abgeändert, als sie eine sechsmal größere Formolmenge verwenden lassen, wodurch das Resultat genauer wird. Bei der jodometrischen Methode von Romijn ist besonders auf die Reinheit des Jodkalium (Abwesenheit von Jodat) und der Natronlauge (Abwesenheit von Nitrit) zu achten, da sonst fehlerhafte Resultate entstehen.

Zur *Bestimmung des Formaldehyds* empfehlen Haywood und Smith<sup>2</sup> folgende Modifikation der Wasserstoffsperoxydmethode von Blank und Finkenbeiner: 50 ccm Normal-Natronlauge werden in einem Erlenmeyer-Kolben (500 ccm) mit 50 ccm 3 %ig.

1. Ztschr. f. anal. Chem. 1905, 13.  
27, 1183.

2. Journ. Amer. Chem. Soc.

Wasserstoffsuperoxyds versetzt. Dann werden aus einer Pipette 3 ccm der zu prüfenden Formaldehydlösung, deren Dichte vorher bestimmt worden ist, zugesetzt, wobei darauf zu achten ist, daß die Ausflußöffnung der Pipette die Flüssigkeit im Kolben fast berührt. In den Hals des Kolbens wird dann ein Trichter gesetzt und 5 Minuten lang unter zeitweisem Schütteln auf dem Dampfbade erwärmt. Nach dem Abheben vom Dampfbade wird der Trichter mit Wasser abgespült, annähernd auf Zimmertemperatur abkühlen gelassen und der Alkaliüberschuß mit Normalsäure, Lackmus als Indikator, zurücktitriert. Aus dem angewandten Volumen der Formaldehydlösung und der Dichte kann der Gehalt an Gewichtsprozenten  $\text{CH}_2\text{O}$  berechnet werden.

*Zur Wertbestimmung der Formaldehydlösungen des Handels* empfiehlt C. E. Male<sup>1</sup> die Methode von Romijn. Ebenso einfach und genau ist aber auch die Methode von H. Schiff, die auf der Umsetzung des Formaldehyds mit Chlorammonium in alkalischer Lösung beruht:  $2\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{CH}_2\text{O} + 2\text{KOH} = \text{N}_2(\text{CH}_3)_2 + 2\text{KCl} + 5\text{H}_2\text{O}$ . Male empfiehlt folgende Arbeitsweise: Zu 2 g Chlorammonium in 20 ccm Wasser gibt man 20 ccm einer mit Natronlauge neutralisierten Formaldehydlösung (1 : 10) und 25 ccm  $\frac{1}{2}$  N-Natronlauge, verschließt die Flasche und bestimmt nach einer Stunde mit  $\frac{1}{2}$  N-Schwefelsäure unter Verwendung von Rosolsäure oder Lackmus als Indikator den Alkaliüberschuß. Der Verbrauch von 1 ccm  $\frac{1}{2}$  N-Natronlauge zeigt 0,045 g Formaldehyd an.

*Über die Desinfektion mit Formaldehyd*; von C. Goldschmidt<sup>2</sup>.

*Darstellung eines festen, löslichen Antiseptikums.* Um Formaldehyd für seine Verwendung als Desinfektionsmittel oder Antiseptikum in fester Form darzustellen, wird Trioxymethylen mit Natriumsulfit gemischt, in dessen Lösungen es löslich ist. Das Gemisch läßt sich allein oder mit anderen Antiseptics verwenden, auch können färbende, parfümierende und andere Stoffe hinzugefügt werden. Die Masse kann in Tafeln gepreßt oder in anderen Formen verwendet werden. Engl. Pat. 23 460. Société Anonyme des Produits Chimiques Spéciaux, Lyon-Monplaisir<sup>3</sup>.

*Über die künstliche Bereitung von Kopalharz*; von C. Goldschmidt<sup>4</sup>. Als Ersatz für indischen und Sansibar-Kopal eignet sich am besten das Formaldehydharz aus Monomethylanilin, Formaldehyd und Salzsäure. Es ist farblos und hat alle Eigenschaften des Kopalharzes. Bereitet wird es aus überschüssigem Formaldehyd, Monomethylanilin und Salzsäure durch Stehen in der Kälte und Füllen des Harzes durch Natronlauge. Man filtriert und kühlt das Harz ab.

*Melioform.* Nach den Untersuchungen von F. Zernik<sup>5</sup> dürfte Melioform eine rotgefärbte und mit Bergamottöl parfümierte Mischung aus 25 g 40 %ig. Formaldehydlösung, 15 g Liquor Alu-

1. Pharm. Journ. 1905, No. 1824. 2. Pharm. Centralh. 1905, 657.  
3. Chem.-Ztg. 1904, 278. 4. Ebenda 1905, 444. 5. Apoth.-Ztg. 1905, 449.

minii acetici, 2,5 g Borax, 30 g Glyzerin und ad 100 g Wasser darstellen.

*Über die Bestimmung des Acetaldehyds;* von Seyewetz und Bardin<sup>1</sup>. Um den Gehalt einer Flüssigkeit an Acetaldehyd bestimmen zu können, darf dieselbe nicht mehr als 7—8 % Aldehyd enthalten, weil im anderen Falle eine Crotonisierung und Verharzung des Aldehyds zu befürchten steht. 10 ccm der ev. entsprechend verdünnten Aldehydlösung trägt man in 40 ccm einer zuvor genau neutralisierten, 10 %igen Natriumsulfatlösung ein und titriert in Gegenwart von einem Tropfen 2 %iger alkoholischer Phenolphthaleinlösung mittels Schwefelsäure von bekanntem Gehalt. Die Reaktion verläuft in folgendem Sinne:  $2Na_2SO_3 + 2CH_3CHO + H_2SO_4 = (NaHSO_3 + CH_3CHO)_2 + Na_2SO_4$ . Zweckmäßig kühlt man die Flüssigkeiten, um Verluste an Aldehyd beim Verdünnen und Mischen zu vermeiden, auf 4—5° ab. Alkohol, Paraldehyd und Acetal sind auf die Bestimmung ohne Einfluß. Freie Essigsäure muß getrennt bestimmt werden. — Paraldehyd löst sich im Gegensatz zum Trioxymethylen in Gegenwart von Säuren weder in der Natriumsulfatlösung, noch reagiert er mit derselben.

*Zu der jodometrischen Bestimmungsmethode des Chloralhydrats,* welche E. Rupp<sup>2</sup> empfahl, bemerkte Verf.<sup>3</sup> noch, daß auf die Reihenfolge der zuzusetzenden Reagentien besonders zu achten ist. Es muß die erforderliche Längsmenge zur Mischung aus Jod und Chloralhydratlösung gegeben werden, anderenfalls tritt keine Oxydation ein.

*Viferral.* Dieses von Dr. Simon Gärtner in Halle a. S. aus Chloral und Pyridin hergestellte Hypnotikum bildet nach Aufrecht<sup>4</sup> ein weißes, kristallinisches, ziemlich hygroskopisches Pulver von eigentümlich aromatischem Geruche und bitterlich kratzendem Geschmacke. Unter dem Mikroskope zeigen die Kristalle rhombische Prismen. Viferral löst sich im Gegensatze zu gewöhnlichem Chloralhydrat sehr schwer in kaltem Wasser auf, dagegen leicht in siedendem Wasser und in alkalischen Flüssigkeiten. In Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol ist es nahezu unlöslich. Beim Erhitzen im Kapillarrohre beginnt es bei etwa 120° C. zu sintern und schmilzt bei 148—150° C. unter Entwicklung stechend riechender Dämpfe, wobei dieselben an den kälteren Teilen des Glasrohres ein Sublimat bilden. Die wässrige Lösung des Viferrals reagiert schwach sauer. Mit verdünnter Natronlauge erwärmt, spaltet sich Chloroform und Ammoniak ab, während beim Erhitzen des Viferrals mit Ätzkali in Substanz die durch höchst widerwärtigen Geruch gekennzeichneten Isonitrilverbindungen auftreten. Diese Reaktion in Verbindung mit der Schwerlöslichkeit und dem höheren Schmelzpunkte des Viferrals können als genügende Unterscheidungsmerkmale zwischen diesem und Chloralhydrat dienen, welches in mancher Beziehung dem Viferral ähnelt.

1. Bull. de la Soc. chim. de Paris (3), 33, 1000—2. 2. Dies. Ber. 1908, 220. 3. Arch. d. Pharmaz. 1905, 469. 4. Pharm. Ztg. 1905, 885.

*Zum Nachweis von Aceton und Essigsäure* empfiehlt L. Rosenthaler<sup>1</sup> eine Farbenreaktion, welche aliphatische Ketone mit Vanillinsalzsäure geben. Eine 1 %ige Lösung von Vanillin in Salzsäure gibt mit Aceton nach  $\frac{1}{4}$  stündigem Stehen zum Sieden erhitzt zunächst Grünfärbung, welche bald in violett übergeht, während beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur erst eine rosarote und dann eine hellgrüne Färbung eintritt. Zum Nachweis der Essigsäure versetzt man das essigsäure Destillat mit Calciumkarbonat, dampft zur Trockne ein und erhitzt den Rückstand in einem trockenen Reagensglase, wobei ein über die Öffnung gehaltenes, mit Vanillin-Salzsäure befeuchtetes Filtrierpapier sich erst rosa und hierauf grün färbt. Auch zum Nachweis des Acetons im Harn eignet sich diese Reaktion, wobei man das Destillat vom Harn verwenden kann. Man mischt in diesem Falle das Reagens mit dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure, setzt einige Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit hinzu und erwärmt auf dem Dampfbade, wobei bei Gegenwart von Aceton allmählich die charakteristische Violett-färbung eintritt.

e. Säuren der Formeln  $C_nH_{2n}O_3$ ,  $C_nH_{2n-1}O_3$ ,  
 $C_nH_{2n-4}O_3$  etc.

*Gewinnung von Milchsäure.* Statt wie bisher verhältnismäßig teuren Rohrzucker oder Glykose aus Stärke zur technischen Milchsäurefabrikation zu verwenden, geht man nach diesem Patent direkt von stärkehaltigen Rohmaterialien, wie Kleie und Gerste aus. Letztere wird als Malz verwendet. Beide Materialien werden in fein vermahltem Zustande schichtweise übereinander gehäuft zwecks besserer Verzuckerung der Stärke. Durch Filtration gewinnt man den Saft, welcher in Gärapparaten der Sterilisation, Abkühlung, Impfung und Durchlüftung, unterworfen wird. Die Impfung erfolgt mit reinen Kulturen des Milchsäurebazillus, z. B. *bac. acidificans longissimus*. Die so erhaltenen Milchsäurelösungen werden nach je 12 Stunden mit Kalkmilch versetzt, so daß der Fermentierungsgrad konstant im Verhältnis von 2 T. Alkali auf 20 T. Material erhalten bleibt. Nach beendeter Gärung wird die Lösung völlig neutralisiert und das Kalksalz der Milchsäure hierauf mit Schwefelsäure zerlegt. Franz. Pat. 355 520. E. A. Mislin und L. Lewin<sup>2</sup>.

*Milchsäure in tierischen Organen.* G. Moryia<sup>3</sup> konnte gegenüber einer Angabe von W. Müller, welcher aus Ochsengehirn Gärungsmilchsäure erhalten haben will, feststellen, daß die aus tierischen Organen isolierte Säure in allen Fällen die d-Milchsäure war. Eine andere Äthylidenmilchsäure als die d-Milchsäure ist bisher in tierischen Organen nicht nachgewiesen worden.

*Über die Entstehung von Fettsäuren beim Schmelzen von milch-*

1. Ztschr. f. analyt. Chem. 1905, No. 5.  
3. Ztschr. f. physiol. Chem. 1905, 397.

2. Chem.-Ztg. 1905, 1232.

*saurem Calcium mit Ätzalkalien*; von H. S. Raper<sup>1</sup>. Wird milchsaures Calcium mit Natronkalk oder mit Kali und Magnesia geschmolzen, so wird nach Hoppe-Seyler eine Anzahl Säuren der Essigsäurereihe gebildet. Verf. fand Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Isobuttersäure; die Entstehung normaler Capronsäure ist zweifelhaft. Die nicht flüchtigen Säuren von hohem Molekulargewicht sind nicht höhere Fettsäuren, wie Hoppe-Seyler angibt; sie sind schwerer als Wasser, zum Teil ungesättigt, mit einem Molekulargewicht, welches dem der Capronsäure nahekommt. Das Vorkommen von Isobuttersäure widerspricht der Angabe Hoppe-Seylers, daß die gebildeten Säuren die normale Kohlenstoffkette besitzen. Diese Umsetzung der Milchsäuren erklärt daher auch nicht die Bildung von Fett aus Kohlehydraten im Organismus.

*Acetylgerungsmilchsäure* erhielten Anschütz und Bertram<sup>2</sup> durch allmähliches Versetzen von mit Eis gekühlter, trockener, reiner Milchsäure in Mengen von 30 g mit einem Überschuß von reinem Acetylchlorid. Nach Beendigung der Salzsäureentwicklung wird die Acetylmilchsäure  $CH_3 \cdot CH \cdot O \cdot C_2H_5 \cdot O \cdot CO_2H$  oder  $C_5H_8O_4$  unter stark vermindertem Druck aus der Reaktionsflüssigkeit herausfraktioniert. Sie stellt zunächst einen klaren, dickflüssigen Sirup dar, der allmählich kristallinisch erstarrt. *Acetylmilchsäurechlorid*  $C_5H_7O_3Cl$  wird erhalten durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Acetylmilchsäure. Es ist eine farblose Flüssigkeit, deren unangenehmer Geruch die Augen und die Schleimhäute angreift; zersetzt sich mit Wasser sofort in Salzsäure und Acetylmilchsäure. Letztere zerfällt dann unter Wasseraufnahme allmählich weiter in Essigsäure und Milchsäure. *Acetylmilchsäureanilid*  $CH_3 \cdot CH \cdot O \cdot C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$  oder  $C_{11}H_{13}NO_3$  wird erhalten durch Eintropfen der ätherischen Lösung des Acetylmilchsäurechlorides in eine ätherische Lösung der diäquimolekularen Menge Anilin. Es kristallisiert aus verdünntem Alkohol in zarten seideglänzenden Nadeln. Analog werden das Anilid und das Phenetidid der Acetylsalicylsäure erhalten, die ebenfalls in zarten, glänzenden Nadeln kristallisieren. Die pharmakologische Prüfung dieser Körper im Vergleich zu Phenacetin und Antipyrin ergab keine zufriedenstellenden Resultate.

*Über die Bildung von Laevulinsäure und von Alkohol aus Zucker*; von E. Erlenmeyer jun.<sup>3</sup>

*Über eine neue Synthese der Oxalsäure*; von H. Moissan<sup>4</sup>. Kaliumhydrür reagiert, wie Verf. früher gefunden hat, zwischen  $-85^\circ$  und  $+54^\circ$  mit absolut trockener Kohlensäure nicht; oberhalb  $+54^\circ$  bildet sich Kaliumformiat. Wird nun aber das Kaliumhydrür zuvor auf  $80^\circ$  erhitzt und dann mit trockener Kohlensäure in Berührung gebracht, so entsteht unter starker Wärmeentwickelung

1. Journ. of physiol. 32, 216; d. Biochem. Centralbl. 1905, 55.

2. Ber. d. D. chem. Ges. 1904, 3971. 3. Journ. f. prakt. Chem. Bd. 71, 382.

4. Compt. rend. 140, 1209—11.

lung ein Gemisch von Kaliumformiat und Kaliumoxalat. Das gleiche Resultat erhält man bei Verwendung von Natriumhydrür.

*Verfahren zur Herstellung von Oxalsäure u. s. w.* Nach diesem Patent wird zur Herstellung von Oxalaten und Oxalsäure ein mechanisches Gemisch von Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd, das als Kraftgas bekannt ist, mit Alkalihydraten zusammen erhitzt. Es entsteht hierdurch ein Gemenge von Alkaliformiat und Alkalikarbonat; dieses wird nun wiederum stärker erhitzt bis zur Beendigung der Wasserstoffentwicklung, wodurch Alkalioxalat neben Alkalikarbonat gebildet wird. Nach Zugabe von gelöschtem Kalk und Erhitzen wird ein Gemisch von Calciumoxalat und Calciumkarbonat neben Alkalihydrat erhalten. Durch Zusetzen von Schwefelsäure bildet sich dann neben Calciumsulfat die Oxalsäure. Amer. Pat. 802 980. F. A. Feldkamp, Newark, N. J.<sup>1</sup>

*Über die Bestimmung der Oxalsäure durch Permanganat in Gegenwart von Salzsäure;* von Gr. P. Baxter und J. E. Zanetti<sup>2</sup>. Verff. stellten fest, daß Oxalsäure durch Titration mit Permanganat in Gegenwart von Salzsäure bestimmt werden kann. Die Temperatur der Lösung muß von Beginn der Titration an mindestens 70° C. betragen. Es darf nicht mehr als 20 ccm 8–10%iger Salzsäure in 150 ccm Flüssigkeit vorhanden sein. Sodann darf die Lösung der Oxalsäure nicht zu konzentriert sein, etwa 0,3 g Oxalsäure für 150 ccm Flüssigkeit ist das beste Verhältnis. Die Permanganatlösung darf man nicht zu rasch und nur unter beständigem Umrühren zufließen lassen. Ferner stellten Verff. noch fest, daß Oxalsäure in verdünnter wässriger Lösung sich bei Temperaturen bis zu 90° nicht merklich verflüchtigt oder zersetzt.

*Darstellung oxalsaurer Salze.* Man erhitzt ameisensaure Salze in Gegenwart von Alkali, dessen Menge 50% aber nicht übersteigen darf. Dabei geht die Reaktion sehr glatt von statten, indem schon unterhalb des Schmelzpunktes des Formiats die Masse dünnflüssig wird und die Reaktion eintritt. Eine besondere Sorgfalt bei der Innehaltung der Temperaturen ist nicht notwendig, und man erhält als Endprodukt technisch reines Oxalat. Meist genügt auch die im technischen Formiat bereits vorhandene Alkalimenge. Luftabschluß ist nicht erforderlich. D. R.-P. No. 161 512 von Rudolf Koeppe & Cie. in Östrich i. Rheingau<sup>3</sup>.

*Über die Zusammensetzung des Ammoniumoxalats* berichtete Dupré<sup>4</sup>. Verff. fand, daß Ammoniumoxalat beim Trocknen bei etwa 95° 12,67% Wasser abgibt, entsprechend einem Molekül Kristallwasser. Durch Bestimmung der Oxalsäure und des Ammoniaks stellte Verff. ferner noch fest, daß dem Ammoniumoxalat die Formel  $C_2O_4(NH_4)_2 \cdot H_2O$  zukommt. Bei der Kristallisation in der Siedehitze, bei gewöhnlicher Temperatur und bei einer Temperatur nahe dem Gefrierpunkte fand Verff. in keinem Falle Kristalle mit mehr oder weniger als 1 Molekül Kristallwasser. An

1. Chem.-Ztg. 1905, 1218.

2. Amer. Chem. Journ. 33, 500.

3. Pharm. Ztg. 1905, 962.

4. The Analyst 1905, 266.

der Luft erhitzt bleibt das Ammoniumoxalat bei einer Temperatur von 30—40° C. beständig, bei höherer Temperatur verliert es allmählich Wasser.

*Darstellung von antiseptischen Verbindungen.* Antiseptische und keimtötende Verbindungen werden erhalten durch Behandeln intramolekularer Anhydride zweibasischer organischer Säuren mittels Wasserstoffsuperoxydes. Z. B. wird »Bernsteinsäuresuperoxyd« von



der Formel  $CH_2(COOH)CH_2COO$  hergestellt durch Mischen von



gepulvertem Bernsteinsäureanhydrid mit Wasserstoffsuperoxyd. Nach 35 Minuten langer Einwirkung wird der Niederschlag abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Er besteht aus kleinen, farblosen Blättchen, die leicht löslich sind in Wasser, Alkohol, Aceton und Essigäther, kaum löslich in Äther und unlöslich in Chloroform und Benzol. Der Körper, ein saures Superoxyd, das mit Basen Salze bildet, ist nicht giftig, erweicht bei 115° C. und schmilzt bei 128° C. unter Zersetzung und Gasentwicklung. Er kann bis 100° erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen, und hält sich monatelang in geschlossenen Gefäßen. In wässriger Lösung wird die Verbindung hydrolysiert unter Bildung von Bernsteinsäure und eines neuen Körpers »Bernsteinmonopersäure«,  $CH_2(COOH)CH_2COOOH$ , der gleichfalls keimtötende Eigenschaften besitzt. Bei längerem Stehen zersetzt er sich in Bernsteinsäure und Wasserstoffsuperoxyd. Engl. Patent No. 8415 von H. H. Lake in Middlesex, übertragen auf F. Stearns & Cie. in Detroit, Michigan, V. St. A.<sup>1</sup>

*Über Bleimallat und Baryumzitrat* von J. C. N. Broeksmits.  
Um festzustellen, ob Äpfelsäure auch die von Verf.<sup>2</sup> beschriebene Jodoformreaktion gibt, versuchte Verf. reine Äpfelsäure darzustellen. Er fand, daß Äpfelsäure in stark verdünnter Lösung mit Bleiacetat keinen bleibenden Niederschlag gibt, wohl aber in konzentrierter Lösung, der Niederschlag löst sich aber im Überschuß der Fällungsmittel wieder auf. Die Abscheidung aus konzentrierter Lösung tritt rasch ein, das Salz ist fein kristallisiert. Durch Zersetzung des Salzes mit Schwefelsäure erhielt Verf. die reine Äpfelsäure, diese gab die Jodoformreaktion. Verf. wandte dann noch zur Trennung der Äpfelsäure von der Zitronensäure die Baryummethode an. Dabei ist zu merken, 1. daß der Zusatz von starkem Spiritus unterbleiben muß, vor oder eben nach der Zugabe von Baryumchlorid und Ammoniak, weil in der spirituösen Flüssigkeit auch das äpfelsäure Baryum niederfällt; 2. daß die Fällung in vollkommen neutraler Lösung stattfinden muß. Löst man 5 mg Zitronensäure und 95 mg Äpfelsäure in 5 ccm Wasser (die Lösung enthält also 0,1 % Zitronensäure), gibt 200 mg Baryumchlorid zu und neutralisiert mit Ammoniak, so hat sich nach einigen Tagen das Baryumzitrat abgeschieden. Der ausgewaschene, mit kochender verdünnter Essig-

1. Chem.-Ztg. 1905, 864.

2. Pharm. Weekbl. 1905, No. 31.

3. dies. Bericht 1904, 299.



säure übergossene und weiter behandelte Niederschlag gab die Jodoformreaktion, Es geben also sowohl Zitronensäure als auch Äpfelsäure die Jodoformreaktion, die mit der Abänderung ausgeführt wird, daß man zu der abgekühlten essigsäuren Lösung Kaliumpermanganat zusetzt, nach eingetretener Entfärbung schwach erwärmt und in bekannter Weise weiter behandelt. Baryummallat ist leicht löslich, während Baryumzitrat ziemlich unlöslich ist.

*Gewinnung von reinem Weinstein, Wein- und Zitronensäure, sowie der Nebenprodukte.* Das Rohmaterial, welches aus Weinhefe, Rohweinstein, Calciumtartrat und Calciumzitrat, sowie dergl. besteht, wird auf 150–210° C. erhitzt, um die vorhandenen Farbstoffe zu zerstören oder zu verringern und teilweise die Eisen- und Aluminiumsalze, die Phosphate und sonstigen mineralischen Verunreinigungen unlöslich zu machen. Das Material wird in eine Darre gebracht und durch diese inerte Gase, wie z. B. Kohlensäure, mit geringem Sauerstoffgehalt und von konstanter Temperatur zirkulieren gelassen. Bei der Herstellung von saurem Kaliumtartrat wird das Material in kleine Stückchen zerbrochen, wie oben angegeben gedörrt und dann noch heiß in siedendem Wasser zur Lösung gebracht. Wenn nötig, wird die Lösung durch Beinschwarz oder Tierkohle entfärbt und das Tartrat auskristallisieren gelassen. Ein Wiederauskristallisieren aus siedendem Wasser gibt reine, weiße Kristalle. Bei der Herstellung von Weinsäure wird als Lösungsmittel verdünnte Salzsäure verwendet; nach dem Filtrieren wird das Calciumtartrat durch Zusatz von Kalk oder Calciumkarbonat ausgefällt. Nach dem Auswaschen wird es mit Schwefelsäure behandelt und dann das ausgefällte Calciumsulfat zur Abscheidung der Weinsäure mazeriert. Die Flüssigkeit ergibt nach dem Entfärben und Konzentrieren schöne Kristalle. Zur Herstellung von Zitronensäure wird zuerst Zitronensaft mit Kalk oder Calciumkarbonat behandelt und das entstehende Calciumzitrat nach dem Trocknen und Waschen mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Das entstehende Calciumsulfat wird abfiltriert, und die Flüssigkeit ergibt dann nach dem Konzentrieren schöne Kristalle von Zitronensäure. Engl. Pat. No. 11991 von A. J. Boissière in Tauville und L. Faucheux in Alençon, Frankreich<sup>1</sup>.

*Die Prüfung des Tartarus depuratus auf Blei* bedarf nach J. Parry<sup>2</sup> einer Verschärfung insofern, als nicht nur 1 g (D. A.-B. IV), sondern 10 g in Arbeit genommen werden und die Bleifärbung kolorimetrisch bestimmt wird. Man löst 10 g (oder nur, wenn sehr viel Blei vorhanden ist, etwas weniger) Weinstein mit Hilfe von 25 ccm 10 %ig. Ammoniak auf und ergänzt mit Wasser zu 50 ccm, filtriert und gibt nun 5 %ig. Natriumsulfidlösung zu. In einem zweiten Reagensglas versucht man dann, wieviel 0,1 %ig. Bleizuckerlösung dieselbe Färbung geben. Will man sich vor Täuschungen durch Kupfer und Eisen, die durch Schwefelammonium

1. Chem.-Ztg. 1905, 1057.  
d. Pharm. Ztg. 1905, 1009.

2. Chem. u. Drugg. 1905, No. 1348;

ebenfalls ausfallen oder in weinsaurer Lösung wenigstens dunkle Färbungen geben, schützen, so fügt man der mit Natriumsulfid versetzten Flüssigkeit 1 ccm einer 10%ig. Cyankaliumlösung zu, welche etwa gebildetes Kupfersulfid und Eisensulfid wieder auflöst. War vorher Eisen nachgewiesen worden, so muß, weil Eisensulfid sich nur schwer und langsam in Cyankalium löst, die Mischung erwärmt werden und wenigstens 24 Stunden mit dem Cyankalium in Berührung bleiben.

*Nachweis und Bestimmung sehr kleiner Mengen Blei im Weinstein* geschieht nach L. und J. Gadais<sup>1</sup> zweckmäßig, aber etwas umständlich in folgender Weise: 100 g Weinstein werden in 60 ccm Salzsäure (1,175 spez. Gew.) und 80 ccm Wasser gelöst. Nun fügt man noch 60 ccm Wasser und soviel Kupfernitrat zu, als 0,15 g Cu entspricht, fällt durch Schwefelwasserstoff, sammelt den Niederschlag nach 12–24stündigem Stehen, löst ihn in Salpetersäure, filtriert, engt das Filtrat auf 25 ccm ein und elektrolysiert die auf 50 ccm verdünnte Lösung in einer Platinschale 12 Stunden lang. Dann wird die Schale gut mit Wasser, schließlich mit Alkohol und Äther gewaschen. Nach Zugabe von 3–4 Tropfen einer essigsauren Lösung von Tetramethyldiaminodiphenylmethan zeigt sich dann eine intensive Blaufärbung, sofern nur etwa 0,1 mg Blei in Form von PbO<sub>2</sub> vorhanden war. Zur quantitativen Bestimmung solch geringer Mengen nimmt man am besten 500 g Weinstein in Arbeit und wägt den elektrolytisch gewonnenen Niederschlag von PbO<sub>2</sub> nach dem Trocknen bei 100°.

*Über Eisenzitate* berichtete G. Siboni<sup>2</sup>. Verf. gab die Formeln, die Darstellungsweisen sowie die Eigenschaften an von: *Zitronensaurem Eisenoxydul*, *zitronensaurem Eisenoxydul-Ammonium*, *zitronensaurem Eisenoxydul-Natrium*, *zitronensaurem Eisenoxyd*, *zitronensaurem Eisenoxyd-Monoamin*, *zitronensaurem Eisenoxyd-Biamin*, *zitronensaurem Eisenoxyd-Triamin*, *zitronensaurem Eisenoxyd-Ammonium*, *zitronensaurem Monoammonium-Eisenoxyd*, *zitronensaurem Biammonium-Eisenoxyd*, *zitronensaurem Triammonium-Eisenoxyd* und *zitronensaurem Tetraammonium-Eisenoxyd*.

*Über Uricedin »Stroschein«*; von F. Zernik<sup>3</sup>. Verf. fand die Zusammensetzung des von der Fabrik chemischer Präparate J. E. Stroschein<sup>3</sup>, Berlin SO., in den Handel gebrachten, zur Bekämpfung der harnsauren Diathese empfohlenen Mittels Uricedin zu rund 2,5% Chlornatrium, 66,5% Natrium sulfuric. siccum und den Rest bestehend aus Natriumzitat und Natriumtartrat.

## f. Säureamide, Amidosäuren und Aminbasen.

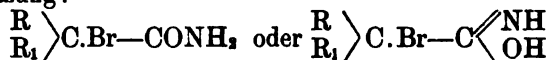
*Darstellung von Kondensationsprodukten aus Formaldehyd und Formamid oder Acetamid.* Man läßt Trioxymethylen auf Formamid oder Acetamid längere Zeit bei höherer Temperatur einwirken,

1. Ann. chim. anal. appl. 10, 98.  
Fasc. 18, 625; Apoth.-Ztg. 1905, 1018.

2. Bollet. Chimic. Farmaceut.  
3. Apoth.-Ztg. 1905, 592.

wobei man vorteilhaft auf 1 Mol. des polymeren Formaldehyds 2 Mol. Säureamid zur Anwendung bringt. Beispielsweise werden 30 g Trioxymethylen und 118 g Acetamid mehrere Stunden auf 150–160° im geschlossenen Gefäß erhitzt. Nach dem Erkalten wird dann vorteilhaft noch einige Zeit bei Luftzutritt erwärmt, worauf dann beim nochmaligen Erkalten das Methylendiacetamid auskristallisiert. Durch einmaliges Umkristallisieren aus absolutem Alkohol wird es in ganz reiner Form erhalten. In derselben Weise wird aus Formamid die entsprechende Methylenverbindung dargestellt. D. R.-P. 164611. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh.<sup>1</sup> Über die durch Einwirkung von Trioxymethylen auf Acetamid entstehende Verbindung, *Formicin* genannt, berichtete noch G. Fuchs<sup>2</sup>. Verf. wies nach, daß das Formicin eine chemische Verbindung und keine bloße Lösung oder Mischung darstellt. Das Formicin läßt sich, wenn auch schwierig, kristallinisch gewinnen. Seines hygroskopischen Verhaltens wegen wird es aber als farblose sirupartige Flüssigkeit von spez. Gewichte 1,24–1,26 in den Handel gebracht. Mit Wasser, Alkohol, Chloroform ist es in jedem Verhältnis mischbar, Glycerin löst es reichlich, Äther nur in Spuren, mit Olivenöl entsteht eine ziemlich beständige Emulsion. Die Lösungen schmecken wenig bitter und greifen im Gegensatz zu Formalin Metalle nicht an. Fuchswiesensäure gibt mit Formicin die charakteristische Rotviolett-färbung für Aldehyde, die Phenylhydrazin-Nitroprussidnatriumprobe in schwach alkalischer Lösung gibt Blaufärbung, Phloroglucin und Kalilauge geben eine vorübergehende Rotbraunfärbung. Formicin stellt ein unschädliches Antisepticum dar.

*Darstellung von Bromdialkylacetamiden.* Neue Bromsubstitutionsprodukte gewisser dialkylierter Acetamide der folgenden Zusammensetzung:



(R und R<sup>1</sup> bezeichnen Äthyl oder Propyl) werden nach folgenden Methoden gewonnen: 1. Dialkylelessigsäuren werden mittels Phosphorchloride in die entsprechenden Säurechloride umgewandelt, hierauf mit annähernd molekularen Mengen Brom behandelt und das Chlor durch die Amidgruppe mittels Ammoniaks oder Ammoniumkarbonates ersetzt. Oder 2.: Durch Einwirkung von Phosphor und Brom werden die Dialkylelessigsäuren in Dialkylacetyl-bromide umgewandelt, welche weiter mit Brom behandelt in Bromdialkylacetyl-bromide übergehen; im übrigen wird nach Verfahren 1 weiter gearbeitet. Das Bromdiäthylacetamid schmilzt bei 64–65°; es ist in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol leicht löslich, schwer hingegen in Petroläther. In kaltem Wasser löst es sich im Verhältnis 1:115, leichter in heißem Wasser. Das Bromdipropylacetamid schmilzt bei 59–60° C. und zeigt fast gleiche Löslichkeitsverhältnisse wie das vorgenannte Amid. Das Bromäthylpropylacetamid bildet ein Öl von angenehmem Geruch. Franz. Pat. 345231.

1. Apoth.-Ztg. 1905, 1009.

2. Pharm. Ztg. 1905, 808.

Kalle & Co. Es hat sich nun herausgestellt, daß auch das Methylpropylbromacetamid eine gute hypnotische Wirkung hat. Seine Darstellung erfolgt beispielsweise, indem man im Verfahren des Hauptpatentes das Diäthylacetylchlorid durch das Methylpropylacetylchlorid ersetzt, worauf man das erhaltene Brommethylpropylacetylchlorid in ätherischer Lösung in das Amid überführt. Letzteres stellt eine ölige Flüssigkeit dar; es ist in Benzol, Chloroform und Äther leicht, in Wasser und Ligroin schwerer löslich. D. R.-P. 165281. Zus. zum Pat. 158220. Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh.<sup>1</sup>.

*Über die hypnotisch wirksamen Bestandteile unserer Schlafmittel;* von S. Gärtner<sup>2</sup>. Die bisher aufgestellten Theorien über die Beziehung zwischen chemischer Konstitution und therapeutischer Wirkung der Hypnotika sind unzureichend. Speziell gegen die neuerdings von Fuchs aufgestellte Hypothese der Bedeutung der Hydroxylgruppe zeigte Verf., daß je nach dem Radikal, durch das die eine OH-Gruppe des Chloralhydrats substituiert wurde, die entstehenden Produkte einmal Schlafmittel sind (Chloralformamid, Chloralurethan), einmal nicht (Chloralacetamid, Monochlorharnstoff, Dichlorharnstoff). Acetophenon  $\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_5$  wirkt hypnotisch, ohne, wie es die Fuchssche Theorie verlangen würde, ein Hydroxyl zu enthalten.

*Über eine Verbesserung der Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in Aminosäuren;* von Staněk<sup>3</sup>. Verf. benutzte die von Curtius, Jochem und Tilden gefundene Einwirkung von salpetrigsaurem Natrium auf salzsaure Aminosäuren, bei der sich der Stickstoff der Aminosäuren als solcher abspaltet. Er führt die Reaktion in einem besonderen Apparat aus, und erhält dabei für reine Aminosäuren richtige Werte. Aber auch die Gegenwart anderer Körper, selbst Eiweißkörper und Peptone, stört nicht.

*Über die Isolierung der Aminosäuren;* von C. Neuberg und A. Manasse<sup>4</sup>. Zur Isolierung der Aminosäuren waren bisher von Säurechloriden das Benzolsulfochlorid, das Naphtalinsulfochlorid, das Nitrotoluolsulfochlorid und das Anthrachinonsulfochlorid empfohlen worden. Verff. haben jetzt in dem Diphenylharnstoffchlorid eine neue Substanz gefunden, die sich ebenfalls zur Isolierung der Aminosäuren mit Vorteil verwenden läßt. Ferner benutzen sie anstatt des Phenylisocyanats zur Abscheidung der Aminosäuren das höher molekulare Naphtylisocyanat, das zu sehr gut kristallisierenden Verbindungen führt.

*Über das Betaïnperjodid und über die quantitative Bestimmung des Betaïns durch eine Lösung von Jod in Jodkalium;* von Staněk<sup>5</sup>. Aus angesäuerten Betaïnlösungen fällt eine Lösung von Jod in Jodkalium einen braunroten, schnell zu grünen Kristallen erstarr-

1. Chem.-Ztg. 1905, 106 u. 1284. 2. Ebenda 1904, 1281. 3. Ztschr. f. physiol. Chem. 1905, 268. 4. Ber. d. D. chem. Ges. 1905, 2359. 5. Ztschr. f. Zuckerind. in Böhmen 28, 578; d. Biochem. Centralbl. 1905.

den Niederschlag, der sich leicht in Alkohol, Jodwasserstoff und auch in einer wässrigen Lösung von Jodkalium, schwer in Wasser löst, bei 58—61° C. unter Jodentwicklung schmilzt und sich beim Kochen mit Wasser in Jod und Betaïnjodhydrat spaltet. Die Verbindung nähert sich in ihrer durchschnittlichen Zusammensetzung dem Betaïnhexajodid von der Formel  $C_5H_{11}NO_2 \cdot HJ \cdot J_5$ . Sie eignet sich vorzüglich zur quantitativen Fällung des Betaïns. Hierzu verwendet man am besten eine Lösung von 100 g Jodkalium und 153 g Jod in 200 ccm Wasser. Es werden vorteilhaft 1 bis 4% ige Betaïnlösungen gefällt, denen zur Verringerung der Löslichkeit des Hexajodids Kochsalz oder Schwefelsäure zugesetzt ist. Der nach 3stündigem Stehen durch einen Gooch-Tiegel abfiltrierte und mit Wasser gewaschene Niederschlag wird im Kjeldahl-Kolben mit konz. Schwefelsäure zersetzt, wobei das freierwerdende Jod in einer vorgelegten Flasche in Alkohol aufgefangen wird. In der zurückbleibenden Lösung wird nach Zugabe von Quecksilber und weiterem Kochen mit Schwefelsäure, wie üblich, der Stickstoff bestimmt, aus dessen Menge sich der ursprüngliche Gehalt an Betaïn berechnen läßt. Nach dieser Methode kann man das Betaïn als Perjodid von Glykokoll, Asparagin, Tyrosin, Glutaminsäure und Ammoniaksalzen trennen und neben diesen Substanzen quantitativ bestimmen.

*Über die Giftigkeit des Betaïns;* von A. Velich<sup>1</sup>. Verf. stellt fest, daß das Betaïn eine völlig ungiftige Substanz ist. Die entgegengesetzten Befunde von Waller, Sowton und Plimmer<sup>2</sup> führt Verf. darauf zurück, daß von diesen Autoren die Versuche völlig falsch angestellt wurden, nämlich unter Verwendung von nur ungenügend neutralisierten Betaïinchlorhydratlösungen und nicht unter Verwendung von reinem Betaïn. Die von letzteren Autoren gefundenen Giftwirkungen sind auf die in den Lösungen vorhanden gewesene freie Salzsäure zurückzuführen<sup>3</sup>.

*Über die Synthese der Oxyaminobernsteinsäure;* von C. Neuberger und M. Silbermann<sup>4</sup>. Nach einer kurzen Besprechung der bisher bekannten Methoden zur Darstellung von Oxyaminosäuren berichteten Verff. über einen Versuch, aus Diaminobernsteinsäure die Oxyaminobernsteinsäure (Monoaminoweinsäure) zu gewinnen. Ausgegangen wurde von Th. Lehrfelds Dibrombernsteinsäure. 100 g Dibrombernsteinsäure wurden mit 800 cm<sup>3</sup> konz. Ammoniak (25% ige.) und 100 g Ammoncarbonat 6 Stunden im Autoclaven auf 110° erhitzt; die Ausbeute betrug 4,4 g Diaminobernsteinsäure. Diese wurde mit der berechneten Menge Baryumnitrit in schwefelsaurer Lösung behandelt; unter lebhafter N-Entwicklung fand dabei der Ersatz eines Amids gegen ein Hydroxyl statt. Die resultierende Oxyaminobernsteinsäure wurde als Cu-Salz isoliert und aus diesem durch Zerlegen des Salzes in Freiheit gesetzt. Schmelzpunkt 314—318°.

1. Ztschr. f. Zuckerind. in Böhmen 28, 14.  
Royal Societ. 72, 821 u. 845.

2. Proceed. of the

3. Ztschr. f. physiol. Chem. 44, 147.

*Zwei Identitätsreaktionen für Hydrargyrum succinimidatum* teilten Rupp und Nöll<sup>1</sup> mit. 0,1 g des Präparates erhitzt man in einem trockenen Reagierrohr mit der fünffachen Menge Zinkstaub. In die sich entwickelnden Dämpfe wird ein mit konzentrierter Salzsäure befeuchteter Tannenholzspan eingesenkt. Dieser färbt sich alsbald rot zufolge gebildeten Pyrrols. Versetzt man die wässrige Auflösung des Präparates 0,1:10 mit dem doppelten Volumen Barytwasser oder Kalkwasser, so tritt bei ersterem rascher, bei letzterem langsamer eine weiße Fällung auf, die sich beim Erwärmen oder längerem Stehen grauschwarz färbt. Die Fällung muß aus einer Quecksilberamidoverbindung bestehen, deren Bildung durch das der Alkalispaltung entstammende Ammoniak ermöglicht wird.

*Beitrag zur Kenntnis des Glutamins*; von E. Sellier<sup>2</sup>. Verf. hat nach dem bekannten Verfahren von Schulze und Boßhardt aus Rübensaft durch Fällung mittels Bleiacetat und Quecksilbernitrat Glutamin dargestellt und sein Verhalten gegen Indikatoren sowie sein optisches Drehungsvermögen untersucht. Er erhielt aus 12 l Rübensaft ungefähr 5 g reines Glutamin. Die Substanz verhielt sich gegen Indikatoren ähnlich dem Asparagin wie eine schwache Säure, sie ließ sich durch Soda, Ätzalkalien und Kalk langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Kochen zu Glutaminsäure verseifen, wurde dagegen von Magnesia und Baryumcarbonat auch im Überschuß in der Hitze nicht angegriffen. Das spezifische Drehungsvermögen des reinen Glutamins in wässriger Lösung fand der Verf. zu  $\alpha_D^{20} = +6,15^\circ$ , bei Zusatz von neutralem Bleiacetat zu  $+1,53^\circ$ . Bei Zufügung von  $\frac{1}{10}$  des Volumens an Bleiessig trat starke Linksdrehung ein, die nach 8–10 Stunden  $\alpha_D^{20} = -22,3^\circ$  betrug. Aus dem starken optischen Drehungsvermögen der von ihm isolierten Substanz im Gegensatz zu der Inaktivität der Präparate von Schulze und Boßhardt folgert der Verf., daß hier ein isomeres Glutamin vorliegt.

*Über die Monoaminosäure des »Edestins« aus Baumwollensamen und dessen Verhalten gegen Magensaft*; von E. Abderhalden und O. Rostoski<sup>3</sup>. Es fanden sich dieselben Spaltprodukte wie bei den übrigen bis jetzt untersuchten Eiweißkörpern. In den Mengenverhältnissen seiner Aminosäuren steht Edestin aus Baumwollensamen zum Teil dem Edestin aus Hanfsamen recht nahe. Der Gehalt an Glutaminsäure wurde, vielleicht aus methodischen Gründen, höher gefunden. Ob die übrigen Differenzen in der quantitativen Zusammensetzung der beiden Edestine, der Methode zur Last fallen, oder ob die »Edestine« ganz verschieden sind, bleibt dahingestellt. Auch mag das Edestin ein und derselben Pflanze schwankend zusammengesetzt sein. Magensaft verdaut dies Edestin schnell, ein tieferer Abbau zu Aminosäuren findet nicht statt.

1. Arch. d. Pharm. 1905, 5.

2. Bull. de l'assoc. des chim. de sucr. et distill. 21, 754; d. Biochem. Centralbl. 1905.

3. Ztschr. f. physiol. Chem. 44, 265.

*Über die Darstellung der Taurocholsäure;* von J. Bang<sup>1</sup>. Auf die eiweißfällende Eigenschaft der Taurocholsäure gründete Verf. ein neues Verfahren zu ihrer Darstellung aus unreinen Lösungen. Dasselbe besteht darin, daß man z. B. Rindergalle mit Salzsäure versetzt, um die Glykocholsäure auszufällen, dann zum Filtrat verdünntes Serum und Salzsäure zufügt, bis kein Niederschlag sich mehr bildet. Dieser wird so lange ausgewaschen, bis die Pettenkofer'sche Reaktion negativ ausfällt, und schließlich mit 2%iger Salzsäure oder Alkali zerlegt. Durch Extraktion mit Äther kann man dann bei langsamem Verdunsten der Lösung die Taurocholsäure in schön ausgebildeten Kristallnadeln erhalten.

*Rechtsdrehendes sekundäres Butylamin.* Aus dem natürlichen sekundären Butyl-Senföl, dem Löffelkrautöl, hatte J. Gadamer<sup>2</sup> durch Reduktion mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure ein rechtsdrehendes sekundäres Butylamin erhalten, das im Gegensatz zum Ausgangsmaterial nur eine sehr geringe optische Aktivität besaß, nämlich  $[\alpha]_D = +6,42^\circ$ , während das Chlorhydrat sogar links drehte:  $[\alpha]_D = -2,05^\circ$ . Bei der synthetischen Darstellung wurde dagegen ein Butylamin erhalten, das in salzsaurer Lösung gar nicht oder ganz gering links drehte; ferner hatten die beiden Goldsalze sehr verschiedene Schmelzpunkte; endlich war eine Spaltung des synthetischen Butylamins mittels Milchsäure, Bromkampher-sulfosäure und Weinsäure nicht gelungen. Dagegen hatte L. G. Thomé<sup>3</sup> bei Verarbeitung größerer Mengen eine Spaltung durch Weinsäure erzielt. Derselbe fand für das rechtsdrehende sekundäre Butylamin  $[\alpha]_D = +7,44^\circ$ , für sein Chlorhydrat  $[\alpha]_D = -1,13^\circ$ . Die Verschiedenheit beider Angaben erklärte Gadamer<sup>4</sup> durch die geringe Empfindlichkeit des von ihm benutzten Polarisationsapparates.

*Über eine neue Synthese der Diamine;* von C. Neuberg<sup>5</sup>. Bei trockener Destillation gelingt es, freie Diaminosäuren durch Kohlensäureabspaltung direkt in Diamine überzuführen. So lieferten bei einem solchen Verfahren Lysin — Cadaverin,  $\alpha$ - $\beta$ -Diaminopropionsäure — Äthylendiamin. Die neuen Körper wurden als Platinsalz resp. als Phenylcyanatderivat isoliert und analysiert.

*Die Konstitution des Histidins;* von F. Knoop und A. Windaus<sup>6</sup>. Pauly<sup>7</sup> hat für das Histidin die Formel einer  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -Imidazolpropionsäure zur Diskussion gestellt. Die Anwesenheit des Imidazolringes suchten nun Verf. dadurch zu stützen, daß sie Histidin mit Natrium und Alkohol behandelten. Dabei wurde das Histidin nicht angegriffen, was sehr gut mit den Eigenschaften eines Imidazolderivates übereinstimmt, dagegen sehr gegen die Fränkelsche Formulierung (Pyrimidinring) spricht. Ferner gelangten Verf. durch Abbau des von Fränkel dargestellten Oxy-

1. Hofmeisters Beitr. z. Physiol. 1905, 148.

1899, 92.

3. Ber. d. D. chem. Ges. 1903, 582.

1904, 48.

5. Ztschr. f. physiol. Chem. 45. 110.

Beitr. z. Physiol. 1905, 144.

2. Arch. d. Pharm.

4. Arch. d. Pharm.

6. Hofmeisters

7. Dies. Ber. 1904, 803.

desaminohistidins zu derselben Imidazolpropionsäure, die sie auf synthetischem Wege aus der Glyoxylpropionsäure (Wolff) durch Kondensation mit Formaldehyd und Ammoniak erhielten. Damit ist die Konstitution des Histidins bis auf die Stellung der Amino-Gruppe aufgeklärt.

### g- Ester höherer Fettsäuren (Fette und Wachsarten).

(Siehe auch Abschnitt VI unter: Fette und Öle).

*Über die Zersetzung der Fette und die Ursache des Ranzigwerdens derselben;* von Max Winckel<sup>1</sup>. Verf. kommt nach seinen, besonders bei Ölsäure gemachten Erfahrungen zu dem Schluß, daß das Ranzigwerden der Fette nicht auf Enzymwirkungen zurückzuführen ist, wie Lewkowitsch angegeben hat, sondern daß in erster Linie Sauerstoffzutritt auch bei völliger Abwesenheit von Fermenten bereits Ursache des Ranzigwerdens ist. Allerdings unterstützen Bakterien- oder Fermentwirkung, Feuchtigkeit, Licht und Wärme diese Oxydation in mehr oder weniger bedeutendem Maße.

*Zur Synthese der Fette;* von Ad. Grün<sup>2</sup>. Zur Darstellung der Glyceride höherer Fettsäuren gibt es zwei Methoden: die der direkten Einwirkung von Glycerin auf die freien Säuren und die Reaktion zwischen den Salzen derselben und den Glycerinchlorhydrinen. Verf. beobachtete nun, daß es in vielen Fällen vorteilhafter ist, von den Schwefelsäureestern des Glycerins bzw. der Chlorhydrine auszugehen und auf diese die Lösungen der Fettsäuren in konz. Schwefelsäure einwirken zu lassen. Die Esterifizierung des Glycerins durch Schwefelsäure bleibt bei der quantitativen Bildung von Glycerindischwefelsäure  $C_3H_5(OH)(OSO_3H)_2$  stehen. — *Dipalmitin*  $C_3H_5(OH)(C_{16}H_{31}O_2)_2$ . Ein Teil Glycerin wurde mit 4 T. konz. Schwefelsäure esterifiziert, dann die berechnete Menge Palmitinsäure in der  $1\frac{1}{2}$  fachen Menge Schwefelsäure gelöst hinzugefügt und die Lösung 3 Stunden im Luftbade auf  $80^\circ$  erwärmt. Hierauf wurde in Äther aufgenommen, die Schwefelsäure durch tropfenweisen Zusatz von Wasser ausgeschieden, der Äther abgedunstet und der Rückstand von Glycerid und Palmitinsäure durch wiederholtes Umschmelzen auf Wasser vollkommen von Schwefelsäure befreit. Die Palmitinsäure wurde durch Neutralisation mit  $\frac{1}{2}$ -N-Kalilauge und Auswaschen mit Wasser entfernt und das Glycerid mehrfach aus Chloroform und Alkohol umkristallisiert. Das Dipalmitin kristallisiert in kleinen wachsglänzenden Nadeln, die in Äther, Chloroform und heißem Alkohol leicht löslich sind. *Distearin*  $C_3H_5(OH)(C_{18}H_{35}O_2)_2$  wurde analog dargestellt und kristallisiert aus Chloroform in weißen, bei  $76^\circ$  schmelzenden Nadelchen. *Diarachin*  $C_3H_5(OH)(C_{20}H_{39}O_2)_2$ , weiße, in Chloroform, leicht lösliche Kriställchen vom Schmp.  $75^\circ$ . — *Dipalmito- $\alpha$ -Chlorhydrin*  $C_3H_5Cl(C_{16}H_{31}O_2)_2$ ;  $\alpha$ -Chlorhydrin wurde in den Schwefelsäureester

1. Apoth.-Ztg. 1905, 690.

2. Ber. d. D. chem. Ges. 1905, 2284.



$C_{51}H_{103}Cl(OSO_3H)_2$  übergeführt und dann weiter verfahren wie beim Dipalmitin. Scheidet sich aus Alkohol entweder als Öl, das später erstarrt, oder sofort in sehr kleinen, weichen Kristallen ab; Schmp. 48–50°

*Zur Bildung von Zucker aus Fett* wiederholten Abderhalden und Rona<sup>1</sup> die Seeger-Weißschen Versuche unter genauer Innehaltung der von diesen Forschern angewendeten Versuchsanordnung. Sie fanden aber, daß sowohl bei Zusatz von emulgiertem Fett, wie auch bei Zusatz von Fettsäuren zu Leberbrei und Blut keine Vermehrung der reduzierenden Substanzen eintritt. In keinem Falle war die Zunahme an reduzierenden Substanzen so bedeutend, daß auf eine Neubildung von Zucker aus Fett zu schließen gewesen wäre. Die Schwankungen fielen durchaus innerhalb der unvermeidlichen Versuchsfehler, sodaß die Theorie der Zuckerbildung aus Fett durch diese Versuche nicht unterstützt worden ist.

*Gewinnung von Fetten und Ölen, welche gleichzeitig Jod und Schwefel enthalten.* Diese gleichzeitig Jod und Schwefel enthaltenden, darum lange Zeit haltbaren, den mannigfachsten Zwecken dienlichen (z. B. Seifenfabrik u. s. w.) Fette und Öle enthalten das Jod und den Schwefel chemisch gebunden, wodurch namentlich auch das Ranzigwerden verhindert wird. Das Verfahren besteht darin, daß zunächst das Öl, z. B. Senföl mit Schwefel, nicht wie bisher auf 120° C., sondern auf 160–210° C. erhitzt wird; zweckmäßig nimmt man 1 Teil Schwefel auf etwa 6 Teile Öl. Man läßt auf 90° C. erkalten und fügt unter beständigem Umrühren eine Lösung von Jod in Öl hinzu und rührt die Masse kalt. Man erhält so eine Masse, die allmählich die Konsistenz von Butter annimmt. Franz. Pat. 355 864. W. Loebell<sup>2</sup>.

*Darstellung von haltbaren Jod- und Bromfetten.* Weitere Studien der Brom- und Jodfette haben ergeben, daß es nicht nötig ist, zu ihrer Darstellung fertig gebildeten, gasförmigen Brom- oder Jodwasserstoff unter Ausschluß von Wasser einzuleiten, sondern daß es genügt, Jod- oder Bromwasserstoff im statu nascendi und in wässriger Lösung, entstanden aus den Metalloiden durch Reduktion, auf die Fette einwirken zu lassen. Es gelingt dagegen nicht, fertig gebildete Halogenwasserstoffsäuren in wässriger Lösung auf Fette oder Öle zur Einwirkung zu bringen. Auch bei dem neuen Verfahren werden die Mengenverhältnisse so gewählt, daß das Halogen zur Bildung der theoretisch möglichen höchst gebodeten oder gebromten Verbindung unzureichend ist. Je nach den angewendeten Mengen kann man Halogenfette von verschiedenem Fettgehalte gewinnen. Beispielsweise läßt man zur Darstellung von hochprozentigem Bromfett in ein Gemisch von 5 kg Sesamöl und einer Lösung von 1,5 kg kristallisierter phosphoriger Säure in 2 l Wasser unter starkem Rühren und Kühlen 2,0 kg Brom in solcher Geschwindigkeit zutropfen wie es verbraucht wird. Die Reaktion verläuft glatt und ist nach kurzer Zeit beendet. Die

1. Ztschr. f. physiol. Chem. 1904, 303.

2. Chem.-Ztg. 1905, 1234.

Aufarbeitung geschieht in üblicher Weise. Das erhaltene bromierte Öl ist dickflüssig, von gelber Farbe und hat einen Gehalt von 38 % Brom. D. R.-P. 159 748. E. Merck, Darmstadt<sup>1</sup>.

*Jodipin* (10 und 25 %) bildet nach E. Merck<sup>2</sup> in frischem Zustande ein gelbes Öl. Besonders das 25%ige Präparat hat die Eigenschaft, nachzudunkeln, wodurch aber dessen Wirkung nicht beeinträchtigt wird. Wenn das Präparat aber schwarz geworden ist, darf es nicht mehr verwendet werden, weil dann Zersetzung eingetreten ist.

*Prüfung von Lorbeeröl*; von Morpurgo<sup>3</sup>. Zum Nachweis fremder Fette im *Oleum laurinum* erwärmt man einen Teil desselben mit zwei Teilen Alkohol auf dem Wasserbade und unterzieht die hierbei entstandene weiße Abscheidung der mikroskopischen Prüfung; ist dieselbe kristallinisch, so ist das Lorbeeröl mit einem tierischen Fett vermengt. Reines Lorbeeröl scheidet beim Erwärmen mit Alkohol nur einen amorphen Bodensatz aus. — Vermischt man ferner einige Tropfen einer ätherischen Lösung des Lorbeeröls mit absolutem Alkohol, so muß die Mischung völlig klar erscheinen. Bei Gegenwart fremder Fette ist sie milchig getrübt.

*Über das Verhalten des Cholesterins gegen das Licht*; von E. Schulze und E. Winterstein<sup>4</sup>. Ein während eines Zeitraumes von 2 1/2 Jahren dem Lichte ausgesetztes Cholesterinpräparat hatte seine Eigenschaften geändert. Sein Schmelzpunkt hatte sich um mehr als 10° erniedrigt; auch verhielt es sich gegen einige Reagentien (Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, Vanillin und Salzsäure) anders als das reine Cholesterin. Durch Umkristallisieren aus Alkohol konnte aus dem belichteten Präparat wieder reines Cholesterin gewonnen werden. Die Mutterlauge enthielt einen sowohl in kaltem Alkohol als in heißem Toluol löslichen, vom Cholesterin verschiedenen Körper.

*Über Cholesterin*; von G. Stein<sup>5</sup>. Verf. wies nach, daß das Cholesterin kein Benzolderivat ist, sondern aus fünf reduzierten Ringen besteht, von denen einer eine Doppelbindung, ein anderer eine sekundäre Hydroxylgruppe enthält. Verf. hat für das Cholesterin die Formel  $C_{27}H_{44}O$  angenommen. Für die wasserstoffreichere Formel  $C_{27}H_{46}O$ , welche von einigen anderen Autoren bevorzugt wird, berechnet sich für das Cholesterin ein Gehalt von vier reduzierten Ringen. Es hat das Cholesterin also nichts mit Fetten, Kohlehydraten und Eiweißkörpern zu tun, sondern es gehört einer Klasse für sich an. Es ist den terpenartigen Körpern zuzuzählen, die also nicht nur im Pflanzen-, sondern auch im Tierreich vorkommen und würde sich hier dem Inosit anreihen.

*Über das Lanocerin, einen neuen Bestandteil des Wollfettes*; von F. Röhmnn<sup>6</sup>. Darmstadter und Lifschütz fanden im

1. Apoth.-Ztg. 1905, 334.

2. Schweiz. Wochenschr. 1905, 65.

3. Riv. di Chim. et Farm. nach Bull. des sciences pharmacolog. 1905, 255.

4. Ztschr. f. physiol. Chem. 43, 316.

5. Dissertation, Freiburg 1905.

6. Münch. med. Wochenschr. 1905, 1953.

Wollfett nur einige Prozente von Fettsäureestern des Cholesterins, daneben aber Fettsäuren, Karnaubasäure, Lanocerinsäure, Lanopalminsäure, Karnaubylalkohol u. s. w. K. Siebert, ein Schüler von Röhm ann, konnte jedoch zeigen, daß diese Bestandteile zum Teil erst bei der Isolierung entstehen, zum Teil aber noch unbestimmte Gemenge von Verseifungsprodukten und der Muttersubstanz sind. Als sicherer Bestandteil des Wollfetts wurde das Lanocerin nachgewiesen. Es ist wahrscheinlich das innere Anhydrid der Lanocerinsäure und geht beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in das Kaliumsalz dieser Säure über. Einen dem Lanocerin ähnlichen Stoff, das Pennacerin, enthält neben Fettsäureestern des Oktadecylalkohols das Sekret der Bürzeldrüsen; auch der Hauttalg des Menschen scheint mit dem Wollfett eine gewisse Ähnlichkeit zu haben. Beim Verseifen liefert er neben Fettsäuren und wenig Cholesterin das Dermocerin, einen Stoff, der besonders in Gesellschaft eines Öles (Dermoolein) in den Dermoidzysten vorkommt.

*Zerlegung des Wollfetts in einen leicht und einen Wasser schwer absorbierenden Teil.* Die Lösungen des Wollfetts werden über Knochenkohle gegossen und über dieser einige Zeit stehen gelassen. Durch die Knochenkohle erfolgt eine Scheidung der beiden genannten Bestandteile des Wollfetts, die nun durch geeignete Lösungsmittel aus der Knochenkohle getrennt ausgezogen werden können. Geht man z. B. von einem Wollfett aus, das etwa 550% Wasser aufzunehmen vermag, so nimmt das in Benzin gelöste Wollfett nunmehr nach Entfernung des Lösungsmittels nur 100—200% Wasser auf, je nach der Qualität der verwendeten Knochenkohle des Handels. Ein Teil des Wollfetts verbleibt in der Kohle und zeigt eine bedeutend erhöhte Wasseraufnahmefähigkeit. Dieser ist selbst durch wiederholtes Auskochen mit Benzin nicht ganz aus der Kohle zu entfernen und wird gemäß vorliegender Erfindung mit Spiritus, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Aceton, Schwefelkohlenstoff oder dergl. ausgezogen. D. R.-P. 163 254. Dr. J. Lifschütz, Berlin<sup>1</sup>.

*Zur Prüfung des Lanolins auf Vaseline* löst man das vorher eventuell wasserfrei gemachte und wieder abgekühlte Wollfett in dem vier- oder fünffachen Volumen Äther. War das Lanolin rein, so wird die Ätherlösung klar erscheinen, bei Gegenwart von Vaseline dagegen fluoreszieren. Findet man diese Probe nicht für genügend, da es auch Vaselinearten gibt, welche nicht oder nur sehr schwach fluoreszierende Lösungen geben, so muß das Lanolin mit der zweifachen Menge alkoholischer Normalkalilauge am Rückflußkühler durch dreistündiges Erhitzen verseift werden, am besten unter Druck, weil sonst die Verseifung schwer zu beenden ist. Man löst die gebildete Seife dann in Wasser, verjagt den Alkohol durch Erhitzen auf dem Wasserbade und schüttelt die erhaltene wässrige Lösung mit Äther aus. Letzterer löst die Kohlenwasserstoffe und das Cholesterin des Lanolins und fluoresziert, wenn er Vaseline

1. Apoth.-Ztg. 1905, 857.

enthält. Ist letzteres nicht der Fall, so dampft man ab und erhitzt den Rückstand mit der dreifachen Menge Alkohols. Das Cholesterin löst sich und scheidet sich beim Erkalten aus der filtrierten Lösung kristallinisch aus. Die Vaseline bleibt zurück<sup>1</sup>.

*Über den therapeutischen Wert des Lecithins*; von W. Koch<sup>2</sup>. Verf. wies darauf hin, daß vorläufig kein Grund vorhanden sei, bei Erwachsenen reines Lecithin für therapeutische Zwecke zu verwenden, da unsere tägliche Nahrung schon 5–8 g dieser Substanz enthält, und es weit weniger kostspielig ist, Eier zu gebrauchen, wie das noch sehr teure technische Lecithinpräparat. Bei der Verdünnung der Kuhmilch zum Zwecke der Ernährung der Kinder empfiehlt sich jedoch der Zusatz reinen Lecithins, um den Gehalt dem der Muttermilch gleichzubringen (0,04% Lecithin: 0,04% Kephalin. Das käufliche Lecithin enthält ungefähr 60% Kephalin.) Die Behauptung Schlossmanns, daß Milch kein Lecithin enthält, beruht auf ungenügender Kenntnis der Löslichkeitsverhältnisse dieser Substanz.

*Zur Prüfung des Lecithins* empfiehlt J. D. Riedel<sup>3</sup> vornehmlich die Bestimmung des Phosphorsäuregehaltes nach dem von A. Neumann<sup>4</sup> angegebenen Verfahren. Das Distearyllecithin enthält 3,84%, das Dipalmythyllecithin 4,12% und das Dioleylecithin 3,86% Phosphor. Als Mittelwert erhält man 3,94%, wenn man annimmt, daß das Lecithin aus einem Gemenge gleicher Teile dieser drei Körper besteht. Unter Zugrundelegung dieses Mittelwertes erhält man aus der gefundenen Phosphormenge durch Multiplikation mit 25,39 den Gehalt an Lecithin.

*Über die quantitative Bestimmung des Lecithins*; von W. Koch und H. S. Woods<sup>5</sup>. Verff. beschrieben eine Methode zur quantitativen Trennung des Lecithins und Kephals von anderen phosphorhaltigen Körpern. Die Trennung des Lecithins und Kephals von einander basiert auf der schon von Thudichum empfohlenen Methode mittels der Bleisalze. Die analytischen Resultate deuten auf eine sehr allgemeine Verbreitung des Kephals sowohl wie des Lecithins hin.

*Über die Untersuchung von Lecithinen des Handels*; von G. Fendler<sup>6</sup>. Verf. stellte fest, daß bei der Untersuchung des sogen. Lecithols nicht jeder Rückstand, der nach dem Ausziehen mit heißem Alkohol bleibt, ohne weiteres als verunreinigende Beimischungen betrachtet werden darf. Ein solcher alkoholunlöslicher Rückstand, der zum größten Teil in Äther löslich war, zeigte ebenfalls die Zusammensetzung des Lecithins, man muß also mit dem Vorkommen von alkoholunlöslichem Lecithin rechnen. Zur Untersuchung von Handelslecithinen verfährt man nach Verf. zweck-

1. Amer. Drugg. 1905, 240; d. Pharm. Ztg. 1905, 1010. 2. St. Louis Courier of Med. 1905, 844; d. Biochem. Centralbl. 1905, 549. 3. J. D. Riedel, Berlin, Bericht 1904; Apoth.-Ztg. 1905, 92. 4. Ztschr. f. physiol. Chem. 37, 129. 5. Journ. of. Biol. Chemistry I, Heft 2. 6. Apoth.-Ztg. 1905, 22.

mäßig in der Weise, daß man eine abgewogene Substanzmenge zunächst eine Stunde lang mit absolutem Alkohol am Rückflußkühler kocht, dann filtriert, mit Alkohol nachwäscht, schließlich den ungelöst gebliebenen Anteil noch mit Äther behandelt, wiederum filtriert und die alkoholischen und ätherischen Filtrate vereinigt. Diese werden eingedunstet, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, gewogen und darauf in aliquoten Mengen des Extraktes Stickstoff und Phosphor in üblicher Weise bestimmt. Verf. hält eine Deklaration des Gehaltes der Handelspräparate an Lecithin für wünschenswert.

*Über Lecithine des Handels;* von G. Fendler<sup>1</sup>. In Gemeinschaft mit Blell untersuchte Verf. 5 Lecithinpräparate des Handels und zwar *Lecithol Riedel*, *Eierlecithin Blattmann*, *Reines Pflanzenlecithin Blattmann*, *Rohes Pflanzenlecithin Blattmann* und *Lethalbin Blattmann*. Die Untersuchung ergab für die ersteren 4 Präparate folgende Resultate

	Feuchtigkeit etc.	Gehalt an organisch gebundenem Phosphor		Gesamtstickstoff	
		in der ursprünglichen Substanz	in der Trockensubstanz	in der ursprünglichen Substanz	in der Trockensubstanz
Lecithol Riedel . . . .	4,35 %	3,76 %	3,93 %	2,21 %	2,32 %
Eierlecithin Blattmann	2,19 %	3,88 %	3,92 %	1,93 %	1,97 %
Reines Pflanzenlecithin Blattmann . . . . .	2,55 %	1,11 %	1,14 %	0,97 %	0,99 %
Rohes Pflanzenlecithin Blattmann . . . . .	8,85 %	0,47 %	0,52 %	0,57 %	0,66 %

Für die Wertbestimmung empfiehlt Verf., zunächst zu prüfen, ob das Lecithin in Alkohol klar löslich ist. 0,5 g Lecithin läßt man zu diesem Zwecke in einem verschlossenen Fläschchen mit 15 ccm absolutem Alkohol unter häufigem Umschütteln stehen, bis Lösung eingetreten ist, oder das ungelöste nicht mehr abnimmt. Ist das Lecithin in Alkohol nicht vollständig löslich, so behandelt man 0,5 g in gleicher Weise mit 15 ccm Äther. Läßt sich auch mit Äther keine klare Lösung erzielen, so empfiehlt es sich, 2 g des Präparates mit 60 ccm absolutem Alkohol am Rückflußkühler eine Stunde lang zum gelinden Sieden erhitzt, alsdann wird durch ein glattes Filter gegossen. Den Kolben und Filter wäscht man sofort mit kleinen Mengen Äther (30—40 ccm im ganzen) nach und bestimmt in dem Rückstande der vereinigten Filtrate in üblicher Weise den Phosphorgehalt. Im Lethalbin fand Verf. 7,88 % Feuchtigkeit, 5,37 % Mineralbestandteile, 17,14 % Ätherextrakt, 32,62 % Alkoholextrakt, 1,51 % Gesamtphosphor, 0,196 Ätherlö-

1. Apoth.-Ztg. 1905, 488.

lichen Phosphor, 0,79 % alkohollöslichen Phosphor, 9,11 % Gesamtstickstoff, 0,45 % alkohollöslicher Stickstoff, woraus Verf. folgende Zusammensetzung für Lethalbin berechnet: Wasser 7,88 %, Mineralbestandteile 5,37 %, Fett 12,92 %, Eiweiß 54,12 %, freies Lecithin 4,22 %, gebundenes Lecithin 16,83 %.

*Über Lecithan Blattmann*; von H. Cappenberg<sup>1</sup>. Blattmann hat bekanntlich für seine Lecithinpräparate den Namen Lecithan gewählt. Das *Pflanzen-Roh-Lecithan* ist eine ölige, braune Flüssigkeit, die sich zur Herstellung von Gelatinekapseln und Lebertranpräparaten eignet. — *Pflanzen-Rein-Lecithan* ist eine bernsteingelbe, wachsartige Masse. — *Eierlecithan aus Hühnereigelb* ist eine bräunliche, wachsartige Masse. — *Lecith-Albumin* ist ein gelbliches, trockenes, sehr haltbares Pulver von charakteristischem Eigelbgeschmack, das etwa 20 % Reinlecithan enthält, daneben 75 % Eiweiß, Gesamtposphorsäuregehalt 3,62 %. Es ist für Pulver, Tabletten, Kindernährmittel, Kakao u. s. w. geeignet. Bei Zubereitungen mit Lecith-Albumin ist Alkohol zu meiden. *Lecithanum granulatum*: 5 g Lecithan und 0,25 g Vanillin werden in 40 g warmem 90 %igen Alkohol gelöst, die Lösung wird mit 440 g Zucker gemischt und die Mischung an der Luft bei niedriger Temperatur getrocknet. Ein Kaffeelöffel = 0,05 g Lecithin. *Lecithan-Gelatinekapseln* enthalten eines der beiden Reinpräparate oder eine Öllösung von bestimmtem Gehalt. *Lecithan-Pillen* werden aus Reinlecithan oder Lecith-Albumin hergestellt. Im ersteren Falle sind die Pillen mit einer Schutzhülle zu überziehen (dragieren, keratinieren, versilbern). *Lecithan-Verreibungen und Tabletten* mit Milchzucker oder Zucker. Das Reinlecithan wird in Äther gelöst, die Lösung mit dem Zucker verrieben, der Äther verdunstet und der Rückstand fein verrieben. Diese Verreibungen sind wasserlöslich. Sie sind vor Feuchtigkeit gut zu schützen; als Geschmackskorrigens können Oleum Citri oder Spuren von Vanillin genommen werden. Am besten verwendet man für diese Zubereitungen Lecith-Albumin. *Lecithan-Lebertran-Emulsionen*. Das Pflanzen-Roh-Lecithan wird durch Anwärmen im Lebertran gelöst, und die Emulsion dann in üblicher Weise dargestellt. Reinlecithane müssen erst in Äther gelöst werden, die Mischung von Tran und Ätherlösung wird durch Erwärmen in geräumiger Schale (Schäumen!) vom Äther befreit. Die Aufbewahrung der Reinlecithane geschieht in lose verkorkten Flaschen in Blechbüchsen, die am Boden etwas granuliertes Chlorcalcium enthalten und mit gut passenden Deckeln verschließbar sind. Für Lecith-Albumin genügt die Aufbewahrung in gut schließenden Glasflaschen.

Das Verhalten des Lecithins zu den Fermenten studierte P. Mayer<sup>2</sup>. Die den Fetten ähnliche Konstitution des Lecithins machte es nicht unwahrscheinlich, daß die Lipase das wirksame Ferment sei, was sich nach Verf.s Versuchen, die mit einer tieri-

1. Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharmaz. 1905, 1. Klin. Wochenschr. 1905, Nr. 35; d. Pharm. Ztg. 1905, 752.

2. Berlin.

schen Lipase, Steapsin, angestellt wurden, auch bestätigt hat. Am besten geht die Hydrolyse des Lecithins bei schwach saurerer Reaktion von statten. Auch pflanzliche Fermente spalten dasselbe, am besten wiederum bei schwach saurerer Reaktion, aber unvollständiger und langsamer als tierische Lipase. Dabei ist aber zu beachten, daß die im Lecithin des Handels in wechselnden Mengen vorhandenen rechts- und linksdrehenden Lecithine durch die Fermente in ungleicher Weise gespalten werden. Die sehr ungleichen Resultate der Lecithintherapie finden hierin z. T. ihre Begründung.

Unter dem Namen *Lecitogen* bringt die Firma H. Barkowski-Berlin ein Lecithin-Präparat in den Handel, welches angeblich durch Sättigung eines entölten Kakaos mit einer Lecithinlösung und Abdunsten des Lösungsmittels hergestellt wird. Die Menge des Lecithins wird zu 1 % angegeben. Aufrecht<sup>1</sup> fand in dem Präparate 6,18 % Wasser, 22,14 % stickstoffhaltige Substanzen, 25,76 % Ätherextrakt, 14,47 % Stärke, 19,26 % stickstofffreie Extraktivstoffe, 5,83 % Rohfaser, 6,36 % Mineralstoffe und 0,96 % Lecithin<sup>1</sup>.

#### h. Cyanverbindungen.

*Phenolphthalin als Reagens auf Cyanwasserstoff*; von F. Weehuizen<sup>2</sup>. Phenolphthalin, die dem Phenolphthalein entsprechende Leukoverbindung, ist von Utz<sup>3</sup> als Reagens bei der Untersuchung auf Blutflecken empfohlen worden. Es ist auch ein empfindliches Reagens auf Cyanwasserstoff. Gibt man zu einer Flüssigkeit, die Cyanwasserstoff enthält, einige Tropfen einer durch Natriumhydroxyd alkalisch gemachten Phenolphthalinlösung und darauf etwas Kupfersulfatlösung 1 : 2000, dann entsteht durch Oxydation zu Phenolphthalein die bekannte rote Farbe. Diese Farbe ist in einer Auflösung von Aq. Laurocerasi 1 : 500, die also Cyanwasserstoff im Verhältnis 1 : 500 000 enthält, noch deutlich wahrzunehmen. Wasserstoffsuperoxyd, Eisenchlorid, Salpetersäure und Äthylnitrit geben die Reaktion nicht.

*Eine Modifikation der Methoden von Liebig und von Fordos und Gélis zur maßanalytischen Bestimmung des Cyanwasserstoffs in wässriger Lösung und Anwendung desselben zur Titration von Aqua Lauro-Cerasi und Aqua Amygdalarum amararum*; von G. Guerin<sup>4</sup>. Verf. empfiehlt der mit Silbernitratlösung (nach Liebig) bzw. der mit Jodlösung (nach Fordos und Gélis) zu titrierenden Blausäurelösung etwas Borax an Stelle des Alkalis zuzusetzen und zwar auf 10 ccm Bittermandelwasser 10 ccm einer 3 % ig. Lösung.

*Die Gehaltsbestimmung des officinellen Quecksilbercyanides* empfiehlt Rupp<sup>5</sup> in folgender Weise auszuführen: Man löst 1 g

1. Pharm. Ztg. 1905, 40.

2. Pharm. Weekbl. 1905, No. 12.

3. Dies. Bericht 1904, 701.

4. Journ. de Pharm. et de Chim. 1905, 433.

5. Archiv der Pharm. 1905, 468.

des Präparates in Wasser zu 100 ccm auf und bringt hiervon 10 ccm mit etwas Wasser und 10 bis 20 ccm N-Kalilauge oder 5 ccm der officinellen Kalilauge in eine 200 ccm Glasstöpselflasche. Nun gibt man unter Umschwenken 25 ccm  $\frac{1}{10}$ -N-Jodlösung hinzu und läßt die vollkommen klare, anfänglich gelbliche, schließlich farblose Flüssigkeit etwa 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur oder 20 bis 30 Minuten im Wasserbade stehen. Hierauf verdünnt man mit Wasser auf ungefähr 100 ccm, säuert mit 10 bis 20 ccm verdünnter Salzsäure an und titriert nach 1 bis 2 Minuten das ausgeschiedene Jod mit oder ohne Anwendung von Stärkelösung als Indikator zurück. Da der theoretische  $\frac{1}{10}$ -N-Jod-Verbrauch für 0,1 g HgCy<sub>2</sub> sich auf 15,87 ccm beläuft, so sind zur Rücktitration des angewendeten Jodüberschusses 9,13 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Thiosulfatlösung erforderlich, eine Menge, die für die Praxis auf etwa 9,3 bis 9,1 ccm = 99 bis 100 % HgCy<sub>2</sub> festzulegen ist.

*Über Quecksilberoxycyanid*; von K. Holdermann<sup>1</sup>. Verf. kam auf Grund seiner Untersuchungen zu folgenden Ergebnissen: Es gelingt auf keine Weise, Quecksilbercyanid durch Erhitzen mit der berechneten Menge von Quecksilberoxyd vollständig in Oxycyanid überzuführen. Es existiert nur ein Quecksilberoxycyanid und dieses hat die Formel HgO.Hg(CN)<sub>2</sub>. Der Oxydgehalt des Quecksilberoxycyanids kann sehr scharf und schnell bestimmt werden, wenn man die wässrige Lösung unter Zusatz von Chlornatrium und Methylorange mit  $\frac{1}{10}$  N-Salzsäure titriert. Man erhält bei der Darstellung die beste Ausbeute, wenn man eine innige Mischung aus berechneten Mengen beider Bestandteile auf dem Wasserbade erhitzt, die Reaktionsmasse auskocht und kristallisieren läßt. Reines Oxycyanid gibt in wässriger Lösung mit Jodkalium keine Gelbfärbung, sondern eine fast farblose Kristallabscheidung, die im Überschuß des Reagenses farblos löslich ist. Die im Handel sich befindlichen Oxycyanide bestehen ausnahmslos aus nur wenig basischem Quecksilbercyanid. Da sich nun die in der Literatur angeführten Eigenschaften des Oxycyanids auf stark verunreinigte Präparate beziehen, so bedarf es dringend einer Nachprüfung, ob das Oxycyanid die ihm nachgerühmte starke antiseptische Wirkung wirklich besitzt.

*Die Farbreaktion des Rhodankalium mit Eisensalzen* hält José Carracido<sup>2</sup> infolge seiner Versuchsbedingungen nicht als auf der Bildung von Rhodaneisensalzen beruhend. Dieselbe Färbung tritt beim Zusatz von Salpetersäure zu Rhodankaliumlösung auf, ist aber von geringerer Beständigkeit, und Verf. glaubt, daß es sich in beiden Fällen um eine Oxydationserscheinung handelt.

A. Gutbier<sup>3</sup> machte auf folgende *Reaktion des Ferrocyankaliums* aufmerksam. Vermischt man eine wässrige Lösung von Ferrocyanalkalium bei gewöhnlicher Temperatur mit einer frisch be-

1. Arch. d. Pharmaz. 1905, 600.  
1904, Mai, d. Pharm. Centralh. 1905, 509.  
1904, 61.

2. An. Soc. Esp. fis. y quim.  
3. Ztschr. f. anorg. Chem.



reiteten wässrigen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin, so findet keine Einwirkung der Komponenten statt. Erwärmt man aber das Gemisch, so tritt zuerst eine hellbraunrote Färbung der Flüssigkeit ein, und letztere nimmt mit der Erhöhung der Temperatur eine rein hellrote Farbe an, bis sie sich über tief Dunkelrot plötzlich unter Abscheidung eines gelblichgrünen Niederschlages und unter lebhafter Entwicklung von Blausäure und Stickstoff entfärbt.

*Über die Empfindlichkeit der Natriumnitroprussidreaktion auf Schwefelwasserstoff*; von C. Reichard<sup>1</sup>.

#### i. Harnsäurederivate.

*Verfahren zur Darstellung von Xanthinderivaten.* D. R.-P. 151 133 von C. F. Boehringer & Söhne<sup>2</sup> in Waldhof. Aus Harnsäure und ihren Homologen lassen sich mit Hilfe von Essigsäureanhydrid leicht Homologe des Xanthin erhalten, die am Kohlenstoffatom 8 des Purinringes eine Methylgruppe enthalten. Diese Verbindungen lassen sich leicht in 8-Trichlormethylxanthine überführen und aus diesen kann durch hydrolytische Spaltung der Trichlormethylrest entfernt werden. Man erhält auf diesem Wege Theobromin aus 8-Trichlormethyltheobromin, Koffein aus 8-Trichlormethylkoffein, Theophyllin aus 8-Trichlormethyl-7-monochlormethyl-1, 3-dimethylxanthin.

*Experimentelle Untersuchungen über die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und diuretischer Wirkung in der Puringruppe*; von P. Bergell und P. F. Richter<sup>3</sup>. Äthyltheobromin, Äthylparaxanthin und Äthyltheophyllin wirken nach Versuchen am nephritischen Kaninchen diuretisch; dabei wirkt Äthyltheophyllin schwächer als Äthyltheobromin. Ebenso haben die Doppelsalze der Äthyltheobromine, das Natriumbenzoat und Natriumsalicylat diuretische Wirkung. Dieselbe Eigenschaft entwickeln Propyl-, Butyl- und Amyltheobromin. Aus den Versuchen läßt sich schließen, daß die Intensität der diuretischen Wirkung abhängig ist bei den Mono-äthyl- und dimethylxanthinen von der Isomerie, bei den homologen alkylierten Theobrominen von der Art des Alkylrestes. Ferner zeigte sich, daß Diuretin und Theocin geringere diuretische Wirkung enthalten als das Koffein und seine Homologe.

*Über Reaktionen des Koffeins und des Theobromins*; von C. Reichard<sup>4</sup>.

*Zur Prüfung des Diuretins*; von Fernau<sup>5</sup>. Durch die quantitative Stickstoff-, Gesamttheobromin- und Salicylsäurebestimmung weist Verf. nach, daß auch das im Vakuum oder bei 100° C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Theobrominnatriosalicylat noch Wasser enthält und der Formel  $C_7H_7N_4O_2Na, C_6H_4OHCOONa + H_2O$  entspricht. Demgemäß beträgt der Theobromingehalt 47,37 % =

1. Ztschr. f. anal. Chem. 1904, 222.

2. Pharm. Central. 1905, 976.

3. Ztschr. f. experim. Path., Bd. I, 655.

4. Pharm. Centralh. 1905, 846.

5. Ztschr. d. Allg. Österr. A.-V. 1905, 86.

14,7 % Stickstoff, der Salicylsäuregehalt 36,3 % = 42,08 % Natrium-salicylat. Das Theobromin wurde zunächst nach der Vorschrift des D. A.-B. IV abgeschieden, und der Rest, der sich bei diesem Verfahren der Abscheidung entzieht, aus dem Waschwasser nach dem Kalkchloroformextraktionsverfahren isoliert. Die Titration mit  $\frac{1}{2}$  Normalsäure wird als orientierende Vorprüfung empfohlen, Indikator: Phenolphthalein. 1 g Diuretin verbraucht 5,1–5,2 ccm  $\frac{1}{2}$  N-Salzsäure. Verf. empfiehlt auch, stets eine Wasserbestimmung und Prüfung auf Koffein auszuführen; er hatte ein Muster von Theobrominnatriosalicylat mit 9,5 % Wasser und ein Muster mit 2 % Koffein in den Händen.

*Herstellung eines leicht löslichen Doppelsalzes aus Theobrominbaryum und Natrium-salicylat.* Es wurde gefunden, daß das schwer lösliche Baryumsalz des Theobromins, welches z. B. erhalten wird durch Versetzen einer Lösung von Theobrominnatrium mit Chlorbaryum, bei Behandlung mit 2 Mol. Natrium-salicylat auf 1 Mol. Theobromin in ein leicht lösliches Doppelsalz übergeht. Zur Gewinnung dieses neuen Doppelsalzes kann man entweder das Theobrominbaryum isolieren und durch Behandlung mit Natrium-salicylatlösung in berechneter Menge auflösen, oder man kann die Bildung des Doppelsalzes in einer Operation vornehmen, indem man eine Lösung des Theobrominnatriums mit 2 Mol. Natrium-salicylat versetzt und dann ein lösliches Baryumsalz, z. B. Chlorbaryum, in berechneter Menge hinzufügt. In beiden Fällen gewinnt man aus der erhaltenen Lösung das Doppelsalz in trockener Form durch Eindampfen im Vakuum. Im zweiten Falle erhält man hierbei das Doppelsalz in Mischung mit dem aus der Umsetzung des Theobrominnatriums und Barymsalzes nebenher entstandenen anorganischen Salz. Dies letztere ist jedoch bei geeigneter Wahl des Baryumsalzes, z. B. Chlorbaryum, wobei Kochsalz gebildet wird, für die Verwendung des Produktes ohne Einfluß und kann in ihm verbleiben. Das neue Präparat vereinigt die diuretische Wirkung des Theobromins mit der blutdruckerhöhenden Wirkung des Chlorbaryums und bewirkt dadurch einerseits eine erhebliche Steigerung der Diurese, andererseits eignet es sich zur Anwendung in allen den Fällen, in welchen die Anwendung von Chlorbaryum nicht angebracht erscheint. D. R.-P. 164 424. Akt.-Ges. für Anilinfabrikation, Berlin<sup>1</sup>.

*Experimentelle Untersuchungen über das Barutin, ein neues Diuretikum;* von Eugen Bibergeil<sup>2</sup>. Unter dem Namen Barutin bringt die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation ein neuerdings von Brat hergestelltes Doppelsalz von Baryum-Theobromin und Natrium-salicylat in den Handel (s. oben). 1 g Barutin entspricht  $0,169 \text{ BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  und 0,255 g Theobromin. Die pharmakodynamische Prüfung des Barutins bezüglich seiner diuretischen Wirkungsweise führte zu dem Ergebnis, daß es bei kranken Nieren nicht nur die Ausfuhr von Flüssigkeit und solchen Substanzen

1. Apoth.-Ztg. 1905, 918.

2. Dtsch. med. Wochenschr. 1905, 584.

steigert, denen, wenigstens von manchen Autoren, eine Beziehung zur Wasserretention zugeschrieben wird (Kochsalz), sondern — und darauf legt Verf. den größten Wert — auch wirklich der Entstehung hydropischer Ergüsse vorbeugt.

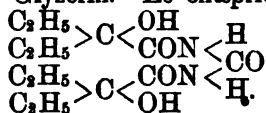
*Zur Wirkung des Chlorbaryums und des Barutins;* von H. Brat<sup>1</sup>. Verf. stellte fest, daß das Barutin wesentlich weniger giftig wirkt als Chlorbaryum, denn letzteres bewirkt einen systolischen Herzstillstand, was beim Barutin nicht beobachtet wurde. Das Chlorbaryum und Barutin beeinflussen nach Verf. nur die Gefäßweite und die Pulsform, während die Digitalis auch auf die Kraftquelle, das Herz selber, beträchtlich einwirkt.

*Über Urocitral;* von F. Zernik<sup>2</sup>. Unter dem Namen Urocitral brachte die Firma Rump und Lehnert<sup>3</sup> in Hannover ein Diureticum in den Handel, welches angeblich Theobromin-Natriumzitat sein soll. Verf. fand aber, daß dem Präparat die ihm zugeschriebene Zusammensetzung  $C_7H_7N_4O_2Na \cdot C_3H_4OH(COONa)_2$  nicht zukommt, den durch die Analyse gefundenen Zahlen nähern sich die Werte für eine Verbindung  $3C_7H_7N_4O_2 \cdot NaOH \cdot C_3H_4OH(COONa)_2$ . Möglicherweise bildet eine Verbindung dieser Zusammensetzung den Hauptbestandteil des Urocitrals.

#### k. Kohlensäurederivate.

*Über neue Schlafmittel;* von W. Gößling<sup>4</sup>.

*Darstellung von Alkyloxyacetylharnstoff.* Zur Darstellung von Alkyloxyacetylharnstoffen wird ein Gemisch aus Alkyloxyessigester und Harnstoff mit einem Alkalialkoholat kondensiert. So wird z. B. Diäthoxyacetylharnstoff folgendermaßen hergestellt. Diäthoxyessigester und Harnstoff werden in alkoholischer Lösung mit einem Alkalialkoholat behandelt, dann das Gemisch zur Erleichterung der Reaktion erhitzt, die Lösung angesäuert und der Alkohol abdestilliert. Das ölige Produkt wird darauf von der Lösung abgeschieden, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Die erhaltene Substanz wird durch ihre hypnotische Wirkung und folgende physikalische Eigenschaften charakterisiert: Sie ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, schwerer als Wasser, von leicht ätherischem Geruch und sauerem Geschmack, besitzt ein spez. Gewicht von 1,1107 und siedet bei 36 mm Druck bei einer Temperatur von 186°. In reinem Wasser löst sich die Substanz im Verhältnis 1 : 20, dagegen besser in Wasser, das gelöstes Alkali enthält, unter Bildung löslicher kristallinischer Salze. Sehr leicht löslich ist das Produkt in organischen Lösungsmitteln wie Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Benzol, Glyzerin. Es entspricht der Formel:

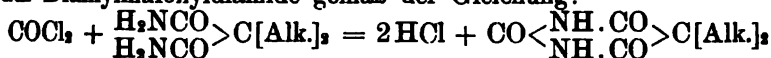


1. Berl. Klin. Wochenschr. 1905, 1220.  
8. Vierteljahresschr. f. pr. Pharm. 1905, 32.

2. Apoth.-Ztg. 1905. 778.  
4. Apoth.-Ztg. 1905, 557.

Amer. Pat. 797 792. E. C. Clemmensen und A. H. C. Heitmann, Detroit, Mich., übertragen auf Parke, Davis & Company, Detroit<sup>1</sup>.

*Darstellung von Dialkylbarbitursäuren.* Läßt man Phosgen auf Dialkylmalonyldiamide gemäß der Gleichung:

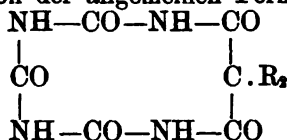


einwirken, so erhält man Dialkylbarbitursäuren. Zu dem Zwecke werden z. B. 16 T. Diäthylmalonyldiamid und 16 T. Phosgen 5 Stunden lang im geschlossenen Gefäße erhitzt. Der Überschuß an Phosgen sowie gebildete Salzsäure werden auf dem Wasserbade verjagt. Durch Umkristallisieren aus Wasser erhält man die reine Diäthylbarbitursäure vom Schmelzp. 191°. Franz. Pat. 349 856. Aktiengesellschaft f. Anilin-Fabrikation, Berlin<sup>2</sup>.

*Identitätsreaktion des Veronals.* Einen weißen Niederschlag gibt Veronal nach Lemaire<sup>3</sup> mit dem Quecksilbersulfatreagens nach Denigès, ebenfalls mit Quecksilberchlorid und nachherigem Zusatz von Natriumkarbonat nach H. Frerichs<sup>4</sup>. Nach G. Pegurier<sup>5</sup> gibt auch eine Merkurinitratlösung eine weiße Fällung, so daß auch diese zur Identifizierung des Veronals herangezogen werden kann. Die Reaktion ist sehr empfindlich. Noch bei Verdünnungen von Veronal 1:5000 liefert ein einziger Tropfen des Reagens einen weißen Niederschlag. Quecksilberacetatlösung verhält sich ebenso, dagegen wird Veronal nicht gefällt durch Sublimat, Quecksilberjodide und Oxycyanidlösung.

*Darstellung von CC-Dialkyliminobarbitursäuren (CC-Dialkylmalonylguanidin).* Bringt man Dialkylmalonsäurechlorid und Guanidin zusammen, so tritt schon ohne äußere Erwärmung eine ruhige Reaktion ein, durch welche die entsprechende Iminobarbitursäure gebildet wird. Da diese durch Behandlung mit Säuren wieder leicht in Dialkylbarbitursäure umgewandelt werden kann, so ist durch das vorliegende Verfahren ein neuer Weg gegeben, aus einem Derivate der Dialkylmalonsäuren mittels Guanidins zu den therapeutisch wichtigen Dialkylbarbitursäuren zu gelangen. D. R.-P. 158 890. E. Merck, Darmstadt<sup>6</sup>.

*Darstellung von Diäthylmalonylkarbonyldiharnstoff.* Es wurde gefunden, daß man Kondensationsprodukte von Barbitursäuren mit einem neuen Ring von der allgemeinen Formel:



erhält, wenn man Dialkylmalonsäureester mit Karbonyldiharnstoff kondensiert. Man führt diese Kondensation am zweckmäßigsten

1. Chem.-Ztg. 1905, 961. 2. Ebenda 792. 3. Dieser Bericht 1904, 816. 4. Ebenda. 5. Bullet. des scienc. pharmacolog. 1905, No. 5. 6. Apoth.-Ztg. 1905, 211.

aus unter Benutzung von Natriumalkoholat oder analog wirkenden Kondensationsmitteln, wie Natriumamid oder Natriummetall. Der Diäthylmalonyldiharnstoff soll zu medizinischen Zwecken Verwendung finden. D. R.-P. 165 224. Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges. Radebeul b. Dresden<sup>1</sup>.

*Darstellung konzentrierter Lösungen von Thiosinamin.* Man löst Thiosinamin in Gegenwart von salicylsaurem Natrium in Wasser auf. Beispielsweise wird 1 Mol. Thiosinamin und  $\frac{1}{2}$  Mol. salizylsaures Natrium in Wasser, Alkohol oder dergl. gelöst und eingedampft. Die zurückbleibende Masse stellt ein weißes kristallinisches Pulver dar, welches in Wasser auch in der Kälte sehr leicht löslich ist. Bei Wasser als Lösungsmittel kann man bei Anwendung der geeigneten Mengen direkt die konzentrierte Lösung erhalten. D. R.-P. 163 804. E. Merck, Darmstadt<sup>2</sup>.

### 1. Kohlehydrate.

*Über einige Reaktionen der Kohlehydrate;* von R. u. O. Adler<sup>3</sup>. Die Tatsache, daß bestimmte Verbindungen in essigsaurer Lösung mit Furfurol eine Farbenreaktion geben, wie z. B. das Anilin, veranlaßte Verff., diese Reaktion auf Pentosen zu übertragen. Sie fanden, daß, wenn man ein Gemisch von Eisessig mit Anilin erhitzt und wenige Tropfen einer Pentoselösung oder einige Körnchen des Zuckers zufügt, sofort rotes essigsaures Furfurolanilin auftritt. Bei stark verdünnter Pentoselösung ist noch ein nachheriges Erhitzen erforderlich. Das Anilin kann man natürlich durch andere Amine ersetzen, wie z. B. durch Ortho-, Meta- und Paratoluidin (rotgefärbtes Furfuroltoluidin) und Benzidin (braunrotes Furfurolbenzidin). Sämtliche Farbstoffe werden durch starken Wasserezusatz gefällt, von Äther dagegen leicht aufgenommen. Hexosen, Di- und Trisaccharide geben die Reaktion nicht, dagegen Heptosen. — Die von Ihl gemachte Beobachtung, daß gewisse Phenole mit Zuckerarten beim Erhitzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure intensive Farbenreaktionen geben, hat sich auch bei der Anwendung von Eisessig wahrnehmen lassen, wenn der Lösung ganz geringe Mengen von Salzsäure zugefügt wurden. — Auch die Seliwanoffsche Reaktion wurde in der entsprechenden Weise modifiziert: es wurden der erhitzten salzsäurehaltigen Lösung von Eisessig und einigen Kriställchen Resorcin wenige Tropfen der Fruktoselösung oder ein paar Körnchen des festen Zuckers zugefügt; dabei trat stets eine schöne Rotfärbung auf, während Aldosen auch bei sehr langem Erhitzen diese Reaktion nicht gaben. Statt des Resorcins wurde auch Dimethylresorcin oder Diresorcin verwandt; letzteres gibt einen dunkelroten bis violett-schwarzen Farbenton. — Ebenso wurde die Tollenssche Orcinsalzsäurereaktion in der entsprechenden Weise modifiziert. Bei der Anwendung von Orcin tritt — wenn geringe

1. Apoth.-Ztg. 1905, 1031.  
Archiv 106, 323.

2. Ebenda 918.

3. Pflügers

Mengen Salzsäure (1—2 Tropfen 30 % HCl) zugegen sind — Violettfärbung ein, die auf Zusatz von Eisenchlorid in eine Grünfärbung übergeht, und diese schlägt auf Zusatz von Natronlauge in eine Rotfärbung um. — Das Verhalten der Hexosen und der hexosenbildenden Di- und Trisaccharide ist ein ganz anderes. Glykose gibt mit Anilin + Eisessig eine rotbraune Färbung, die bei weiterem Erhitzen intensiv grün wird, ebenso Mannose und Galaktose; von den Ketosen: Fruktose und Sorbinose; von den Disacchariden: Saccharose, Maltose, Laktose; von Trisacchariden: Raffinose und Melicitose; von den Polysacchariden: Glykogen und Stärke, die letzten drei Gruppen aber erst nach vorhergegangener Spaltung. — Eine Trennung des grünen Farbstoffs von dem roten Furfuranilin ist durch die Anwendung von Äther möglich, der den grünen mit Leichtigkeit löst.

*Zuckerbestimmung mit Fehlingscher Lösung* führte Lavallo<sup>1</sup> derart aus, daß ein Überschuß von Alkali zugesetzt wurde, wodurch die Ausscheidung von Kupferoxydul vermieden und eine völlig farblose Flüssigkeit erhalten wurde. In eine Porzellanschale von 200 ccm gibt man 5 oder 10 ccm Fehlingscher Lösung, 30 ccm Ätznatronlösung (1 : 30) und 50—60 ccm Wasser, erhitzt und setzt, wenn die Flüssigkeit zu sieden beginnt, nach und nach von der zu prüfenden Zuckerlösung hinzu. Die Operation ist beendet, sobald der letzte Tropfen die blaue Farbe der Fehlingschen Lösung verschwinden läßt. Das Verfahren soll sehr zuverlässig sein.

*Zur volumetrischen Bestimmung reduzierender Zucker;* von A. R. Ling und Th. Bendle<sup>2</sup>. Verff. empfehlen für die Bestimmung reduzierender Zuckerarten bei Anwendung von Fehlingscher Lösung Ferrothiocyanatlösung als Indikator zu verwenden. Ferrothiocyanat gibt mit einer cuprisalzhaltigen Lösung durch Oxydation sofort die bekannte Rotfärbung. Um einen sehr empfindlichen Indikator zu erhalten, löst man 1 g Ferroammoniumsulfat und 1 g Ammoniumthiocyanat in 10 ccm Wasser von etwa 50°, kühlt die Lösung sofort ab und gibt 50 ccm konz. Salzsäure hinzu. Die so erhaltene bräunlichrote Lösung muß durch wenig Zinkstaub entfärbt werden. Bei der Titration mit Fehlingscher Lösung müssen die Tüpfelproben rasch ausgeführt werden, um eine Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf das Reagens möglichst zu verhindern.

*Die spezifischen Gewichte der Lösungen verschiedener Zuckerarten;* von O. Mohr<sup>3</sup>. Eine vollkommene Übereinstimmung zwischen den spezifischen Gewichten von Rohrzuckerlösungen und denen gleich konzentrierter Lösungen anderer Zuckerarten besteht nicht. Fruktose-, Invertzucker- und Maltoselösungen haben ein höheres spezifisches Gewicht als die entsprechenden Rohrzuckerlösungen, während für Dextrose das Gegenteil gilt. Da die Differenzen aber recht geringe sind, ferner die Tabellen, nach denen die

1. Ber. d. D. chem. Ges. 1905, 2170.

2. The Analyst, Vol. XXX, 182.

3. Wochenschr. f. Brauerei 1905, No. 40.

Umrechnung für die in Frage kommenden Zuckerarten ausgeführt wurde, an Genauigkeit nicht mit den Rohrzuckertabellen der Normalgleichungskommission wetteifern können, ist es praktisch, allen saccharometrischen Messungen diese Rohrzuckertabellen zu Grunde zu legen. Der Fehler wird meist weniger als 0,1 % betragen.

*Über Saccharinbildung aus Hexosen; von A. U. Windaus<sup>1</sup>.*

*Über eine Reaktion der Aldehydzucker; von A. Berg<sup>2</sup>.* Diese neue Reaktion beruht auf folgender Beobachtung: Die Aldosen werden bekanntlich durch Bromwasser in Oxy Säuren verwandelt, welche mit einer stark verdünnten, schwach sauren Eisenchloridlösung eine intensive Gelbfärbung geben, während die Ketosen durch Brom bei mäßiger Einwirkung nicht angegriffen werden. Man erwärmt 2–3 cg des betreffenden Zuckers 10 Minuten mit 10 ccm frisch bereitetem Bromwasser auf 60–70°, kocht das überschüssige Brom schnell weg und versetzt die farblose Flüssigkeit mit 10 ccm einer verdünnten, salzsauren Ferrichloridlösung, die auf 100 ccm Wasser 4 Tropfen einer Eisenchloridlösung von 45° Bé und 2 Tropfen einer Salzsäure von 22° Bé enthält. Wird die Flüssigkeit hierbei intensiv gelb gefärbt, so enthält der fragliche Zucker eine Aldehydgruppe im Molekül. Diese Reaktion ist zugleich eine Probe auf die Reinheit der Ketosen. — Das bei der Probe benutzte Bromwasser muß frei von Bromwasserstoff sein, damit etwa vorliegende Polyosen durch die freie Säure nicht hydrolysiert werden.

*Über die gegenseitige Verdrängung der Zuckergruppen in Hydrazonen; von E. Votoček und R. Vondráček<sup>3</sup>.* Verff.<sup>4</sup> hatten mitgeteilt, daß sie in Hydrazonen die Hydrazingruppe durch andere ersetzen konnten, wenn das betreffende Hydrazon mit einem neuen Hydrazinsalz im Überschuß erhitzt wird. Verff. fanden nun weiter, daß auch umgekehrt sich der Zuckerrest durch einen anderen verdrängen lassen kann, und daß man endlich auch einen völligen Austausch im Sinne von  $(A_1B_1) + (A_2B_2) \rightarrow (A_1B_2) + (A_2B_1)$  erreichen kann, wenn man zwei Hydrazone auf einander einwirken läßt; es fällt dann stets das am schwerlöslichste Produkt aus, so scheidet sich aus Galaktophenylhydrazon und Glykosemethylphenylhydrazon beim Stehen in Gegenwart von etwas Essigsäure Galaktosemethylphenylhydrazon ab.

*Über Einwirkung anorganischer Substanzen auf die Drehung von Lävulose und Glykose; von E. Rimbach und O. Weber<sup>5</sup>.* Der Einfluß der meisten anorganischen Körper auf die Drehung der Lävulose und Glykose ist nicht bedeutend. Größere jedoch unter Zersetzung der Zuckermolekel einhergehende Drehungsabnahmen beobachtet man bei Zirkonsalzen und Hydroxyl abspaltenden Substanzen; die Geschwindigkeit der Reaktion scheint unter sonst gleichen Umständen der Konzentration des Hydroxyl-

1. Chem.-Ztg. 1905, 564.

2. Bull. de la Soc. chim. de Paris (3),

81, 1216–17.

3. Ber. d. D. chem. Ges. 1905, 1093.

4. Dies. Bericht

1904, 349.

5. Ztschr. f. physik. Chem. 51, 478.

ions proportional zu sein. Die Chloride der Elemente Ca, Sr, Ba, Mg, sowie Verbindungen des Cers und Thors steigern die Drehung besonders bei Lävulose erheblich. Durch die gleiche anorganische Substanz wird die Drehung der beiden Zuckerarten zuweilen in gleichem, zuweilen in entgegengesetztem Sinne beeinflusst; meist erscheint die Lävulose empfindlicher als die Glykose. Die Drehungsänderungen werden nicht auf Entstehung chemischer Verbindungen, sondern auf eine durch das Salz hervorgebrachte Beeinflussung der Dissymmetriegrades der aktiven Molekel zurückgeführt.

*Über den Nachweis von Fruktose und Glykosamin;* von C. Neuberg<sup>1</sup>. Für physiologische Zwecke haben Neuberg und Strauß zwei verschiedene Vorschriften zum Nachweis des Fruchtzuckers gegeben: Entweder wird das Gemisch der Komponenten 3—5 Minuten auf einem siedenden Wasserbade erhitzt und dann bei Zimmertemperatur belassen, oder das Gemisch wird 24 Stunden im Brutschrank bei 40° erwärmt. Nun hat Lobry de Bruyn gezeigt, daß freies Glykosamin beim Stehen seiner alkoholischen Lösung eine Umlagerung in Fruktosamin erfährt; letzteres würde mit Methylphenylhydrazin wahrscheinlich wie freier Fruchtzucker reagieren. Bei 24stündigem Stehen in gelinder Wärme (40°), nicht aber bei 5minütigem Erhitzen zum Sieden erhält man aus Glykosaminacetat eine kleine Menge Methylphenylosazon, wenn auch nicht im entferntesten die zu erwartende Quantität. Um aber ein für alle Fälle brauchbares Verfahren zu haben, empfiehlt es sich, auf längere Erwärmung im Brutschrank zu verzichten, sondern vielmehr die Komponenten nur 3—5 Minuten auf siedendem Wasserbade zu erhitzen, abkühlen zu lassen und nach der früheren Angabe zu verarbeiten. Dabei liefert allein der Fruchtzucker ein Methylphenylosazon. Mittels Methylphenylhydrazins kann man also Fruktose neben Glykosamin erkennen; letzteres kann ohne weiteres durch Phenylisocyanat nach Stendel oder durch Oxydation zu Isozuckersäure nachgewiesen werden.

*Über den Einfluß der Metalle auf die Hydrolyse des Rohrzuckers;* von R. Vondráček<sup>2</sup>. Metalle üben keinen merkbaren katalytischen Einfluß auf die Rohrzuckerinversion aus; wo eine solche beobachtet wird, scheint sie entweder von den Hydroxyden der Metalle (Cu, Al, Sn u. a.) auszugehen oder durch den Sauerstoffgehalt (bei den Schwärzen Pt, Pd ...) bedingt zu sein. Unter der Einwirkung des Pt-Schwarzes wird Rohrzucker bis zu sauren Substanzen oxydiert, die H'-Ionen in die Flüssigkeit entsenden und so den Rohrzucker hydrolysieren. Der H'-Ionengehalt läßt sich durch das Ansteigen der elektrischen Leitfähigkeit nachweisen. Von Sauerstoff befreites Pt-Schwarz ist unwirksam.

*Verbindungen der Saccharose mit einigen Metallsalzen;* von D. Gauthier<sup>3</sup>. Nach Gill verbindet sich die Saccharose mit

1. Chem.-Ztg. 1905, Rep. 844.

2. Ztschr. f. physik. Chem. 50, 560.

3. Compt. rend. 138, 636—89.



Jodnatrium zu dem Körper  $2\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot 3\text{NaJ} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Bei einer Wiederholung der Gill'schen Versuche erhielt Verf. indessen die Verbindung  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{NaJ} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Wie die Chloride, Bromide und Jodide vereinigen sich auch die Sulfoeyanide mit der Saccharose zu kristallinen Verbindungen. So ließen sich in gut ausgebildeten Prismen erhalten die Körper:  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{NH}_4\text{CNS} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{KCNS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{NaCNS} \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{Ba}(\text{CNS})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Das von Apotheker A. Meyer in St. Goar unter dem Namen *Fermangol* in den Handel gebrachte Eisenpräparat enthält nach der Untersuchung von Aufrecht<sup>1</sup> bei einem spezifischen Gewichte von 1,0707 in 100 ccm 11,27 g Alkohol, 17,42 g Zucker, 2,08 g Asche, 0,434 g Eisen, 0,082 g Mangan, 0,65 g Calciumoxyd und 0,487 g Phosphorsäure. *Fermangol* dürfte hiernach im wesentlichen als eine wässrig-alkoholische, aromatisierte Lösung von etwa 5 % Eisenmangansaccharat 1,5 % glyzerinphosphorsaurem Kalk und 14 % Rohrzucker anzusehen sein.

*Herstellung und Raffinierung von Milchwucker.* Die von der Käsemasse befreiten Molken werden auf  $\frac{1}{4}$  des ursprünglichen Volumens eingedampft, indem man gleichzeitig sorgfältig die Eiweißstoffe und das Fett abschäumt, wenn diese Stoffe sich an der Oberfläche der Flüssigkeit kondensieren. Die letztere wird dann filtriert, wieder auf  $\frac{1}{4}$  eingedampft und bildet nun eine sirupartige Masse, aus welcher der Milchwucker auskristallisiert. Der restierende Sirup wird in einer genügenden Menge Wasser gelöst und mit 0,1 % Knochenkohle, 0,2 % Essigsäure und, wenn die Flüssigkeit ungefähr den Siedepunkt erreicht hat, zuletzt mit 0,2 % schwefelsaurer Magnesia versetzt. Die Lösung wird dann gekocht und filtriert, hierauf mit Alaun und Knochenkohle versetzt, zur Sirupdicke eingedampft, zur Kristallisation gebracht und schließlich zentrifugiert. Dän. Pat. 8015. R. Nielsen, Stockholm<sup>2</sup>.

*Verfahren zur Herstellung von in kaltem Wasser quellender Stärke.* D. R.-P. 157 896 von J. Kantorowicz, Breslau. Man verrührt feingepulverte Stärke am besten zwischen 10–30° C. mit so viel 50–98 %ig. Alkohol, daß eine dünne milchige Flüssigkeit entsteht. Zu dieser Mischung werden auf je 100 kg Stärke 40 kg Natronlauge von 30° Bé zugesetzt. Nach einer Stunde wird neutralisiert und die Stärke abgepreßt oder abgeschleudert, getrocknet und gemahlen<sup>3</sup>.

*Über Lintners lösliche Stärke und die Bestimmung der »diastatischen Kraft«;* von J. S. Ford<sup>4</sup>.

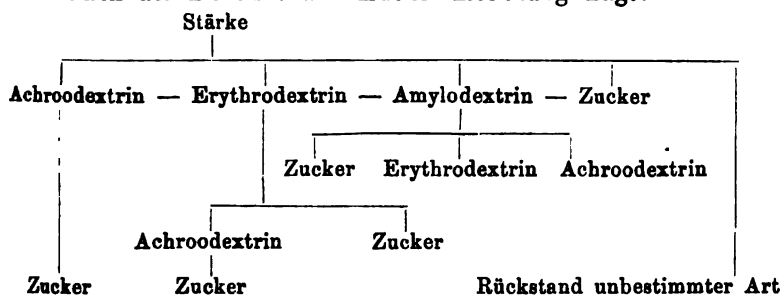
*Amylum, Amylodextrin und Erythrodestrin in ihrem Verhalten gegen Chromsäure;* von C. O. Harz<sup>5</sup>.

*Über die Retrogradation der künstlichen Stärke;* von E. Roux<sup>6</sup>. Verf. fand, daß die Retrogradation eine Eigenschaft ist, welche

1. Pharm. Ztg. 1905, 40. 2. Chem.-Ztg. 1905, 1286. 3. Pharm. Centralh. 1905, 818. 4. Ztschr. f. Spiritusindustrie 28, No. 1–4. 5. Beiheft z. Botan. Centralbl. 1905, 45. 6. Compt. rend. 140, 948.

allen stärkeartigen Verbindungen, sowohl natürlichen wie künstlichen, die sich mit Jod blau färben, gemeinsam ist. Ferner, daß das bei der Retrogradation entstehende Produkt sich bei derselben Temperatur wie die ursprüngliche Stärke löst, es hat auch in bezug auf Saccharifizierbarkeit etc. dieselben Eigenschaften wie die Ursubstanz, so daß die Retrogradation wirklich eine Rückkehr zum anfänglichen Zustand darstellt.

*Experimentalstudie über den Stärkeverzuckerungsprozeß;* von J. Moreau<sup>1</sup>. Verf. besprach zuerst den gegenwärtigen Stand der Verzuckerungsfrage, besonders die Art, Eigenschaften und Isolierbarkeit der Dextrine nach den bisherigen Methoden. Keine bislang geübte Trennung der Dextrine und Zucker ist brauchbar; selbst die besten (fraktionierte Alkoholfällung) kranken an dem Fehler, zu große unverwertbare Reste zu ergeben, in denen Gemische von Dextrinen und Zucker vorliegen, deren letzte Trennung mißlingt. Nach mehreren, vergeblichen Versuchen ist Verf. schließlich zu einer Methode gelangt, die allen Ansprüchen genügt, zumal die Fällungsgrenzen weit genug sind, um ein exaktes Arbeiten zu garantieren. Aus einem Verzuckerungsgemisch fällt er Amylo- und Erythroextrin mit Baryt in wässriger Lösung und trennt sie durch die verschiedenen Fällungsgrenzen; dann wird das Achroodextrin durch Baryt in alkoholischem Medium bis zu seiner Fällungsgrenze niedergeschlagen, so daß im Filtrat nur die Zucker bleiben, die in bekannter Weise identifiziert werden. Einige Versuche mit bekannten Dextrinlösungen ergaben die Zuverlässigkeit der Methode. Sodann wurde der Verlauf der Stärkeverzuckerung unter Einwirkung der verschiedenen Agentien geprüft. Es ergab sich, daß bereits in den allerersten Stadien des Verzuckerungsprozesses alle Arten Dextrine und Zucker als Stärkeabbauprodukte vorhanden sind. Auf Grund dieser Tatsachen stellt Verf. folgendes Schema des Verzuckerungsverlaufs auf, das dem sofortigen, gleichzeitigen Erscheinen der Dextrine und Zucker Rechnung trägt:



Als dann ging Verf. zum Studium der Dextrine über, deren chemische Eigenschaften noch sehr im Dunklen liegen. Zum Teil ist daran wohl die geringe Reinheit der benutzten Präparate schuld. Nach Kritik der bislang geübten Darstellungsmethoden, von denen

1. Wochenschr. f. Brauerei Bd. 22, No. 3—5.

selbst die besten, die von Effront und von Pottevin, niemals zu einem zuckerfreien Dextrinpräparat geführt haben, wendete er wieder seine Methode der fraktionierten Fällung mit Barythydrat an, die mit der Pottevinschen Alkoholfällung kombiniert wurde, und stellte nach 12maligem Umfällen reines Achroodextrin, schon früher und leichter reines Erythroextrin dar. Diese Dextrine enthalten keine reduzierenden Gruppen, so daß damit bewiesen ist, daß jegliches Reduktionsvermögen eines Dextrinpräparates auf Verunreinigung mit Zucker (Maltose oder Dextrose) beruht.

*Über die Konstitution, Verzuckerung und Rückbildung des Stärkekleisters;* von L. Maquenne und E. Roux<sup>1</sup>. Die natürliche Stärke besteht aus zwei von einander ganz verschiedenen Bestandteilen: a) Die Amylocellulose, welche in Wasser von 100° teilweise, in überhitztem Wasser vollständig löslich ist, und keinen Kleister bildet. Im gelösten Zustande wird sie durch Jod gebläut und durch Malz bei niedriger Temperatur vollkommen in Maltose verwandelt, in festem Zustande zeigt sie diese beiden Reaktionen nicht. b) Das Amylopectin ist ein Mucilaginösium, welches sich mit Jod nicht bläut und durch Malz keinen reduzierenden Zucker liefert. Infolge seiner Anwesenheit wird die natürliche Stärke durch kochendes Wasser oder Alkali gelatinös. Die künstliche Stärke unterscheidet sich von der natürlichen durch Abwesenheit des Amylopectins. Die Amylocellulose kann in bestimmten Temperaturgrenzen und bei Überschuß von Wasser flüssig und fest bestehen. Man kann sie von dem einen in den anderen Zustand durch Erhitzen des festen Produkts unter Druck und Wiederabkühlen überführen (Retrogradation). Das Amylopectin kann die Retrogradation verzögern. Die Wirkung der Stärkekleister verflüssigenden Diastasen erstreckt sich nur auf das Amylopectin, die der saccharifizierenden nur auf die Amylocellulose.

*Über die Verzuckerung der künstlichen Stärke durch Malz;* von E. Roux<sup>2</sup>. Verf. fand, daß die künstlichen Stärkearten durch Malz ebenso wie die natürlichen saccharifiziert werden; es entstehen aus ihnen Maltose und Dextrine in von den Bedingungen der Saccharifizierung abhängigen Mengen. Bei identischen Bedingungen ergeben die künstlichen Produkte ca.  $\frac{1}{5}$  Maltose mehr, als die gewöhnliche Stärke, und die Dextrine, welche aus ersteren entstehen, sind fast ganz alkohollöslich.

*Über die Chloracetylierung und Molekulargröße des Glykogens;* von E. v. Knafl-Lenz<sup>3</sup>. Glykogen wird ebenso wie früher andere Kohlehydrate mit Essigsäureanhydrid, das mit trockenem Salzsäuregas gesättigt ist, in Bombenröhren behandelt. Es resultiert ein Chloracetylprodukt, dessen Molekulargewicht 23—25000, wahrscheinlich ein Vielfaches davon, beträgt. Aus diesem läßt sich nicht das unveränderte Glykogen zurückerhalten, sondern ein dextrin-

1. Compt. rend. 140, 1808; d. Biochem. Centralbl. 1905, 188.

2. Compt. rend. 140, 1259.

3. Ztschr. f. physiol. Chem. 1905, 293.

artiger Körper, der dem Glykogen nahesteht, und sich von den anderen bekannten Dextrinen unterscheidet.

*Über Selbstentzündung von Celluloïd; von W. Normann<sup>1</sup>.*  
Auffällig ist es, daß es sich in allen Fällen von Selbstentzündung des Celluloïds immer um Haarkämme handelt, die zur Zeit ihrer Zersetzung in Haaren steckten. Versuche, ein frei aufgehängtes Stück Celluloïd durch die Wärme eines Ofens zur Zersetzung zu bringen, mißlingen. Als Verf. aber ein Kammbruchstück in einen kleinen Ballen Wolle steckte, so wie man Kämme in die Haare steckt, und dieses der Ofenstrahlung aussetzte, erfolgte nach einigen Minuten die Zersetzung des Celluloïds in der so oft beobachteten Weise. Die Wolle wurde in einem Falle nicht beschädigt, in vielen Wiederholungsfällen in der Umgebung des Celluloïds verkohlt. Das frei daneben hängende Thermometer zeigte jedesmal ungefähr 40°, ein frei daneben hängendes Stück Celluloïd blieb jedesmal unverändert. Wie festgestellt wurde, ist die Wärme für den Körper zwar nicht angenehm, aber doch einige Zeit zu ertragen. Es war von vornherein zu erwarten, daß die Temperatur des in der Wolle steckenden Celluloïds höher als die des frei hängenden sein würde, weil eine Wärmeabgabe nach der dem Ofen abgewandten Seite durch das Schutzmittel, die Wolle, beeinträchtigt wird. Verf. wiederholte daher das Experiment mit dem überraschenden Ergebnis, daß bei der Explosion des Celluloïds das frei hängende Thermometer 40°, das in der Wolle — abseits vom Celluloïd — steckende Thermometer 100° zeigte. Die Zersetzungstemperatur des zu den Versuchen benutzten Celluloïds betrug im Ölbad 119°.

*Über die Diphenylhydrazone der l-Arabinose und der Xylose; von B. Tollens und A. D. Maurenbrecher<sup>2</sup>.* Verff. halten gegenüber C. Neuberg<sup>3</sup> die Angabe aufrecht, daß das l-Arabinose-Diphenylhydrazon bei 204–205° schmilzt. In den Kakaobohnen wurde mit Hilfe des Diphenylhydrazins Arabinose nachgewiesen. Der Schmelzpunkt des Xylose-Diphenylhydrazons wird gegenüber C. Neuberg auf 107–108° angegeben, bestimmt nach der von Muther und Tollens für die Hydrazone und Osazone angegebenen Weise.

*Rhodeose und Fukose*, von welchen die erstere Methylpentose als hydrolytisches Spaltungsprodukt des Konvolvulins und des Jalapins von Votocek aufgefunden, die Fukose von Tollens aus Fucus und aus Tragant gewonnen wurde, sind nach den neueren Untersuchungen von E. Votocek<sup>4</sup> ganz unzweifelhaft isomere optische Antipoden, Fukose links-, Rhodeose rechtsdrehend. Die beiden Zuckerarten lassen sich zu einem inaktiven Zucker verbinden, der alle Eigenschaften eines wahren Racemkörpers besitzt. Es wurde der Schmelzpunkt bestimmt Fukose 145°, Rhodeose 144°.

1. Chem.-Ztg. 1905, 203.

2. Ber. d. D. chem. Ges. 1905, 500.

3. Ebenda 1904, 4618.

4. Ebenda 1904, 3859.

inaktiver Zucker 161°. Die Löslichkeit der drei Zuckerarten in 96 %ig. Weingeist ergab, daß 3 ccm der gesättigten Lösung enthielten Fukose 0,047 g, Rhodose 0,047 g, inaktiven Zucker 0,0088 g. Das Phenyllosazon des inaktiven Zuckers schmolz bei 187°, konstant um 9° höher als die Osazone der beiden aktiven Komponenten.

*Über das Fukosephenyllosazon*; von W. Mayer und B. Tollens<sup>1</sup>. Durch die Untersuchung dieses Körpers wurde das letzte Bedenken gegen den Zusammenhang von Fukose und Rhodose, als optische Antiloga oder Antipoden desselben Zuckers  $C_6H_{12}O_6$  beseitigt.

## 2. Organische Verbindungen mit geschlossener Kohlenstoffkette.

### I. Benzolderivate.

#### a. Kohlenwasserstoffe und Derivate derselben.

*Weißer Teer*. Unter dieser Bezeichnung bringt die Firma P. Keller & Co. in Moskau ein Präparat in den Handel, das auf Veranlassung des Dermatologen Pospelow dargestellt wird, um die unangenehmen Nebenwirkungen des gewöhnlichen Holzteers auf die Haut zu umgehen. Die Darstellung besteht in der Destillation eines für den Zweck geeigneten Fichtenteers aus einer Kupferblase mit doppeltem Boden vermittelt Dampfes. Es ist nach E. Goldberg<sup>2</sup> ein gelbliches Produkt vom spez. Gewicht 0,9140 bei 17° C., löst sich leicht in 90—95 %ig. Alkohol, in Essigsäure, Aceton, Chloroform, fetten Ölen u. s. w. Er enthält nur Spuren von Säure, hauptsächlich Kohlenwasserstoffe, Derivate des Brenzkatechin, wie Guajakol, Methyl-, Äthyl- und Propylguajakol und terpinähnliche Körper.

*Fagacid*. H. Nördlinger in Flörsheim a. M. stellt nach verschiedenen angemeldeten Patenten aus Buchen- und Birkenholz- teer neue, feste, leicht verseifliche und in Alkalien leicht lösliche Körper her. Diese besitzen den Charakter schwacher Säuren, haben antiseptische Eigenschaften und sind in ihrem physikalischen Verhalten, sowie in Bezug auf Verseifbarkeit etwa den verseifbaren Harzen, in mancher Hinsicht auch den Humussäuren ähnlich. Das aus Buchenholz- teer gewonnene Produkt kommt unter dem Namen Fagacid in den Handel. Es ist ein fester, harter, in Laugen leicht löslicher Körper von schwarzer Farbe. Die wässrigen Lösungen eignen sich zur Erhaltung und Durchtränkung von Holz, um es gegen Fäulnis, Schimmel und Insektenfraß zu schützen. Auch gestattet das Fagacid, feste antiseptische Seifen mit einem

1. Ber. d. D. chem. Ges. 88, 3021—3022.

2. Chem.-Ztg. 1905, Rep. 51.

größeren Gehalt an Teerbestandteilen, als es bei Verwendung von Buchenholzteer möglich ist, herzustellen<sup>1</sup>.

*Über das Verhalten des Nitrobenzols und einiger anderer aromatischer Nitrokörper im Organismus*; von Erich Meyer<sup>2</sup>. Bei einer Vergiftung mit Nitrobenzol fand Verf. im Urin wie üblich auch Nitrobenzol. Der Urin gab ferner mit Eisenchlorid eine intensive braunrote Färbung, er enthielt kein Eiweiß, reduzierte Kupfersulfat in alkalischer Lösung direkt nicht, wohl aber nach dem Kochen mit Salzsäure. Die reduzierende Substanz gähte nicht und drehte die Ebene des polarisierten Lichtes nach links ( $-0,25$ ); es waren also Glukuronsäuren vorhanden. Der mit Eisenchlorid reagierende Körper war nicht Anilin, sondern p-Amidophenol, das durch die Indophenolreaktion nachgewiesen wurde. Hierzu wurde der Harn mit konzentrierter Salzsäure, dann mit Phenol versetzt, mit Eisenchlorid oxydiert und mit Ammoniak alkalisch gemacht. Beim Abfiltrieren des roten Niederschlages färbten sich Filter und Filtrat intensiv blau; bei Anwesenheit von nur wenig p-Aminophenol ist die Farbe blaugrün. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist 1:1600000. Der Beweis für die Anwesenheit von p-Amidophenol im Harn wurde durch die Darstellung des Diacetyl- und auch des Dibenzoylestere erbracht. Im Nitrobenzol war p-Amidophenol nicht vorhanden. Im Anschlusse daran studierte Verf. die Reduktion der Nitrogruppe zur Amidogruppe im Tierkörper. Er stellte fest, daß sowohl per os als subkutan beigebrachtes Nitrobenzol im Organismus über p-Nitrophenol in p-Amidophenol umgewandelt wird.

#### b. Phenole.

*Über eine Reaktion der Phenole*; von J. Aloy und E. Laprade<sup>3</sup>. Wird eine neutralisierte Lösung eines Uranylsalzes, am besten Nitrat, mit einer gut neutralisierten Lösung eines Phenols versetzt, so entsteht eine schöne rote Färbung. Die meisten einfachen und zusammengesetzten Phenole geben noch in 1000- bis 2000facher Verdünnung die Reaktion, die wahrscheinlich auf einer Reduktion des Uranylnitrates beruht.

*Unterscheidung von Phenol und Kresolen*; von C. Arnold und G. Werner<sup>4</sup>. Verf. fanden, daß es durch folgende Reaktionen möglich ist, das Phenol und die verschiedenen Kresole zu unterscheiden: I. Mit Eisenchlorid gibt das o-Kresol eine blaue, rasch in Grün übergehende, Phenol, m-Kresol und Trikresol eine violette, p-Kresol eine blaue Färbung. II. Die wässerigen, schwach ammoniakalisch gemachten, zum Sieden erhitzten Lösungen von Phenol und o-Kresol werden auf Zusatz von Bromwasser blau, die Lösungen von m-Kresol und Trikresol grünlich-blau gefärbt, während p-Kresol nicht gefärbt wird. III. Auf Zusatz einer Spur Kalium-

1. Pharm. Centralh. 1905, 685.  
497.

2. Ztschr. f. physiol. Chem. 1905,  
3. Bull. de la Soc. chim. Bd. 28 - 24, 860.

4. Apoth.-Ztg.  
1905, 925.

nitrit zu der Lösung von 2 Tropfen des betreffenden, eventl. geschmolzenen Präparates in etwa 3 ccm konz. Schwefelsäure wird die Phenollösung smaragdgrün (bei längerem Stehen tiefblau), die Lösungen o-, m- und Trikresol werden ebenfalls smaragdgrün, die p-Kresollösung dagegen wird dunkelrot gefärbt. Verdünnt man nun mit Wasser und setzt dann überschüssiges Ammoniak zu, so werden die Lösungen von Phenol, o-Kresol, m-Kresol und Trikresol, grün, die Lösung von p-Kresol dagegen gelb. IV. Zu 10 ccm der wässerigen Lösung setzt man je 10 ccm Alkalilauge und Alkohol und einen Tropfen Anilin und schüttelt tüchtig, dann setzt man 5—6 Tropfen Wasserstoffsuperoxyd und nach wiederholtem Schütteln 10—12 Tropfen Natriumhypochloritlösung zu; Phenol gibt hierbei eine vorübergehende schmutzig rote, rasch in Gelb übergehende Färbung, o-, m- und Trikresol geben eine momentan violette, aber sofort in Grün umschlagende Färbung, p-Kresol gibt eine vorübergehend violettrote Färbung, die jedoch rasch wieder verschwindet. V. Eine Messerspitze voll Phthalsäure mit ungefähr derselben Menge Phenol, resp. Kresol und 5 Tropfen konz. Schwefelsäure erwärmt, gibt bei Phenol und Trikresol eine dunkelrote, bei o- und m-Kresol eine kirschrote, bei p-Kresol eine orange gefärbte Masse, die nach dem Zusatz von Wasser bei dem Übersättigen mit Natronlauge bei Phenol fuchsinrot, bei o- und Trikresol violettrot, bei m-Kresol blaviolett und bei p-Kresol gelblich wird. Zur Unterscheidung des Phenols von den genannten Kresolen eignet sich somit Reaktion IV, zur Unterscheidung des o-Kresols von den übrigen Kresolen und Phenol ist Reaktion I, zur Unterscheidung des m-Kresols von den übrigen Kresolen und von Phenol Reaktion V, zur Unterscheidung des p-Kresols von den übrigen Kresolen und Phenol sind alle fünf Reaktionen geeignet und zwar besonders die Reaktionen III und V.

*Über Karbolsäure;* von L. Reuter<sup>1</sup>. Um das Rotwerden der Karbolsäure zu verhindern empfiehlt Verf., derselben eine geringe Menge schwefliger Säure zuzusetzen. Man leitet in flüssige Karbolsäure solange schweflige Säure ein, bis man eine 10%ige Lösung von schwefliger Säure in Karbolsäure erhält. Von dieser Lösung gibt man 50 ccm zu 200 kg geschmolzener Karbolsäure, wodurch selbst nach 10 Jahre langem Aufbewahren keine Rotfärbung der Karbolsäure auftritt. Die kleine Menge schwefliger Säure hält Verf. für unbedenklich. Einfacher wäre es aber, nach Ansicht des Verf., wenn die Arzneibücher rotgefärbte Karbolsäure vorschreiben würden, die Färbung könnte leicht mit Hilfe eines roten organischen Farbstoffes erreicht werden. Die Prüfung der Karbolsäure hat sich zweckmäßig auch auf Zinn oder Zinnsalze und Phosphorsäure zu erstrecken, da diese, um eine Rotfärbung der Karbolsäure zu verhindern, derselben absichtlich zugesetzt werden.

*Zur Phenolbestimmung.* Ein Übelstand bei der Titration älterer Karbolsäurelösungen besteht darin, daß das ausgeschiedene Tribrom-

1. Pharm. Rev. 1905, 49.

phenol eine bläuliche Farbe besitzt, die das Erkennen des Endpunktes der Reaktion erschwert. Moerk<sup>1</sup> empfiehlt gegen Ende der Titration, wenn durch den Thiosulfatzusatz die bräunliche Farbe der Flüssigkeit schon verschwunden ist, etwas Chloroform zuzusetzen, wodurch man eine scharfe Endreaktion beobachten kann.

Zur Bestimmung des Phenol verfährt S. J. Lloyd<sup>2</sup> in nachstehender Weise. Nötig sind hierzu folgende Lösungen:  $\frac{1}{50}$ -N-Thiosulfat- und Jodlösungen, Stärkelösung, Chlorwasserstoffsäure (spez. Gewicht 1,2), Kaliumjodid 17 g in 100 ccm, Hypobromit, erhalten durch Auflösen von 9 ccm Brom in einer Lösung von 28 g Ätzkali in 2 l. Das Hypobromit muß mit dem Thiosulfat verglichen werden durch Zusatz von Säure und Kaliumjodid und Titration des freigemachten Jods. Zur Ausführung der Analyse wird die Phenollösung in eine Flasche mit Glasstopfen gebracht und ein Volumen Säure, entsprechend etwa einem Drittel oder einem Viertel der vereinigten Volumen der Phenollösung und des Hypobromits, welches wahrscheinlich für die Analyse nötig ist, zugesetzt. Man läßt das Hypobromit aus einer Bürette so lange unter Schütteln der Flasche zulaufen, bis die Lösung eine bleibende gelbe Farbe annimmt. Sodann fügt man einen Überschuß von Hypobromit (10–20% des bereits verbrauchten) zu und schüttelt gut durch. Schließlich wird ein Überschuß von Jodkalium zugesetzt, mit Wasser verdünnt und nach Zugabe von 10 ccm Chloroform das Jod mit der Thiosulfatlösung bestimmt. Der Zweck der Verdünnung ist, die Säure zu verhindern, auf das Jodkalium oder Thiosulfat einzuwirken; 10 ccm Wasser für jedes Kubikzentimeter der früher zugesetzten Säure werden zur Verdünnung genügend sein. Das Chloroform kann wegbleiben, wenn man die Mischung fünf Minuten stehen läßt, ehe das Jodkalium hinzukommt; besser ist es jedoch, Chloroform zu gebrauchen. Schwefelkohlenstoff ist nicht verwendbar. Wenn diese Anordnungen eingehalten werden, kann das Phenol bis zu 1–2% bestimmt werden.

Die Löslichkeit der Pikrinsäure wurde von S.<sup>3</sup> nachgeprüft, wobei gefunden wurde, daß sich 1 Teil Pikrinsäure in 86 Teilen Wasser, 9 Teilen Weingeist, 44 Teilen Äther, 50 Teilen Chloroform und 13 Teilen Benzol löst, dagegen von Petroläther nur sehr wenig gelöst wird. E. Cobet<sup>4</sup> fand, daß 1 Teil Pikrinsäure sich in 6,5 Teilen Äther löste, wenn dem Äther 1 Tropfen Wasser zugesetzt wurde.

Über das Isoform und sein Verhalten im tierischen Organismus; von F. Röhm ann<sup>5</sup>. Von dem in den Darm eingeführten Jodanisol erscheint ein Teil im Harn als Jodphenolätherschwefelsäure. So vortrefflich sich das Jodanisol in der Chirurgie als Antiseptikum bewährt, so darf man an dasselbe, als Darmantiseptikum, wie es Verf. scheint, von vornherein keine zu großen Anforderungen

1. Pharm. Journ. 1904, 458.

2. Journ. of Am. Chem. Soc. 1905,

16/24; d. Pharm. Ztg. 1905, 247.

3. Apoth.-Ztg. 1905, 1081.

4. Ebenda

1046.

5. Berl. klin. Wchschr. 1905, 225.



stellen. Es wird wegen seiner schweren Löslichkeit und seiner langsamen Zersetzung in einem reichlich mit Speisen gefüllten Dünn- oder Dickdarm nicht alle Bakterien töten, bezw. in ihrer Entwicklung hemmen können; es wird hier — wenigstens in den bisher angewendeten Dosen — nur in beschränktem Maße eine antiseptische Wirkung entfalten. Dagegen vermag es in einem mehr oder weniger leeren Darm für eine entsprechende Zeit die Bakterienentwicklung vollkommen zu unterdrücken. Bisher ist von dieser Wirkung nur Gebrauch gemacht worden, um den Darm vor Operationen zu desinfizieren. Die Kranken erhielten bei der üblichen knappen Diät täglich 4 g Isoformpulver und mehr in gehärteten Kapseln.

*Jodoxyverbindungen und deren Darstellungen.* Um p-Jodoxyverbindungen von Phenetolestern darzustellen, oxydiert man die entsprechenden Jodoverbindungen zu den Jodoxyverbindungen. So erhält man durch Oxydation von Jodoanisol als neues Produkt das Jodoxyanisol  $C_6H_4 \cdot OCH_3 \cdot JO_2$ . Es besteht aus weißen silberglänzenden Blättchen, die unlöslich in Alkohol und Äther sind, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser. Es läßt sich leicht aus Essigsäure und Ameisensäure umkristallisieren und schmilzt unter gleichzeitiger Verbrennung bei etwa 225° C. Amer. Pat. 777962. A. Liebrecht, Frankfurt a. M., übertragen auf die Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning; Höchst a. M.<sup>1</sup>.

*Über die Phenylierung von Phenolen;* von F. Ullmann und P. Sponagel<sup>2</sup>. Während bisher die Alkylierung von Phenolen (z. B. mit Methyljodid, Äthylbromid, Benzylchlorid) leicht ausführbar war, war eine Phenylierung fast unmöglich. Verff. zeigten, daß man die Phenyläther leicht erhalten kann, wenn man zu dem Gemisch von Phenolat und z. B. Brombenzol eine Spur Kupfer oder eine Kupferverbindung gibt. So erhielt er aus Natriumphenolat und Brombenzol mit Kupferzusatz nach 2—2½ stündigem Erhitzen auf 210° den Phenyläther in einer Ausbeute von 90%, während ohne Kupfer nach 12 Stunden nur 0,9% entstanden waren. Verff. haben so auch die Phenyläthersalicylsäure und z. B. den Triphenyläther des Phloroglucins dargestellt.

*Darstellung eines Kondensationsproduktes aus Phenol und Formaldehyd*<sup>3</sup>. Durch Einwirkung von Formaldehyd auf Phenol unter Verwendung von Alkalien als gleichzeitiges Kondensations- und Lösungsmittel gelingt es, unter Erwärmen eine Verbindung herzustellen, welche nicht die übelriechenden und ätzenden Eigenschaften der Karbolsäure hat und in Form ihrer alkalischen Lösung als Desinfektionsmittel Verwendung finden soll. Diese Phenol-formaldehydverbindung, welche sich aus der Desinfektionsflüssigkeit, ihrer alkalischen Lösung, durch Ansäuern als sehr fein verteiltes voluminöses Pulver ausscheidet, stellt ein schwach gelb gefärbtes,

1. Chem.-Ztg. 1905, 88.

2. Ber. d. D. chem. Ges. 1905, 2211.

3. Apoth.-Ztg. 1905, 57 u. 58.

leichtes, geruch- und geschmackloses Pulver dar, welches in Wasser und Chloroform unlöslich, dagegen in Alkohol, Aceton, Alkalilaugen und Ammoniak löslich ist. Beim Erwärmen entwickelt sich Formaldehyd. Durch Einwirkung äquimolekularer Mengen von Formaldehyd und Alkali auf Phenol bei gewöhnlicher Temperatur erhält man Oxybenzylalkohol. Dieser ist in Wasser leicht löslich und hat keine arzneiliche Verwendung gefunden. Nach vorliegendem Verfahren wird die Bildung des Oxybenzylalkohols dadurch vermieden, daß die Vereinigung von Phenol mit überschüssigem Formaldehyd unter Erwärmen bewirkt wird. D. R.-P. 157553. Fr. Henschke, Müncheberg i. d. Mark. Durch Jodierung des erhaltenen Produktes wird nach D. R.-P. 157554 von Fr. Henschke eine Jodphenolformaldehydverbindung erhalten, welche noch größere, antiseptische Eigenschaften besitzt.

*Verfahren zur Herstellung von m-Kresol aus Rohkresol.* D. R.-P. 152652; von Chem. Fabrik Ladenburg in Ladenburg. Das Rohkresol wird mit soviel Kalk behandelt, daß die Bildung basischer Kresolcalciumsalze ausgeschlossen ist, worauf das ausgeschiedene und gereinigte m-Kresolcalcium mit einer Säure zersetzt wird. Man erhält so aus 200 kg Rohkresol, 70 kg Kalkhydrat und 250 kg Wasser 152 kg trockenes m-Kresolcalcium<sup>1</sup>.

*Über die Wirkung der Kresole und des Liquor Cresoli saponatus im Vergleich zur Karbolsäure;* von Karl Tollens<sup>2</sup>. Verf. bestimmte die Giftigkeit von Karbolsäure, der drei isomeren Kresole und deren Natriumverbindungen an Fröschen, Mäusen und Katzen. Seine Versuche lehren, daß den drei isomeren Kresolen untereinander eine verschiedene Giftigkeit zukommt. p-Kresol ist entschieden giftiger als Karbolsäure, o-Kresol ist mindestens ebenso giftig, m-Kresol ist weniger giftig. Nur für den Frosch (*Rana esculenta*) sind die Kresole weniger giftig als die Karbolsäure. Die Natriumverbindungen der Karbolsäure und der Kresole verhalten sich wie die freien Verbindungen. Die Handelspräparate des Kresols sind sehr verschieden zusammengesetzt, sie zeigen demnach auch eine verschiedene Giftigkeit; jedenfalls kann Cresolum crudum ganz bedeutend giftiger als Karbolsäure sein.

*Ein sparsames Desinfektionsmittel* ist das *Cresolum purum liquefactum Noerdlinger* (Kresol Noerdlinger). Das Kresol-Präparat vermag schon in  $\frac{1}{4}$ - bis 1%ig. Lösung die 3- bis 5%ig. Karbolsäurelösung vollkommen zu ersetzen. Als Vorteile sind außerdem hervorzuheben, daß Kresol Noerdlinger in jedem Wasser, selbst in Brunnenwasser klar und unzersetzt löslich ist, daß die Lösungen nicht absetzen, klar und durchsichtig bleiben, und daß sie namentlich die Instrumente und die Hände des Arztes und die Haut des Kranken nicht angreifen; Schlüpfrigkeit oder taubes, pelziges und sprödes Gefühl treten nicht auf<sup>3</sup>.

1. Pharm. Centralh. 1905, 28.  
1905, Bd. 52, 220.

2. Arch. f. exp. Path. u. Pharmk.  
3. Pharm. Centralh. 1905, 264.

*Vapo-Kresolen.* P. van der Wielen<sup>1</sup> untersuchte das von der Firma Tubergen in Harlem als Mittel gegen Keuchhusten in den Handel gebrachte Vapo-Kresolen. Verf. hält das Präparat für ein unreines flüssiges Phenol. Ein damit vollkommen identisches Produkt erhielt er durch Mischen von 93 g Phenolum liquefactum mit 5 g Cresolum crudum und 2 g Wasser.

*Über Metakalin, ein festes Kresolseifenpräparat.* Das Metakalin der Elberfelder Farbenfabriken von vorm. Fr. Bayer & Co. ist eine Mischung von 80 Teilen Metakresol-Metakresolkalium mit 20 Teilen Seifenpulver, enthält etwa 73,5 % Metakresol und ist bis zu etwa 10 % in Wasser leicht löslich. Das Präparat besitzt nach G. Wesenberg<sup>2</sup> gute desinfizierende Wirkung und wesentlich geringere Giftigkeit als Lysol. Zur chemischen Untersuchung empfiehlt Verf.<sup>3</sup> folgende Methoden: Zur Bestimmung des Kresolgehaltes wendet man das Koppeschaarsche Verfahren zur Phenolbestimmung an. 0,75 bis 1 g Metakalin werden genau abgewogen, im 500 ccm Kolben in etwa 400 ccm Wasser gelöst, dann mit 1 g Zinksulfat versetzt, um die Seife zu zersetzen, und zur Marke aufgefüllt. Nach dem Umschütteln filtriert man die Zinkseife durch ein trockenes Filter ab und bestimmt den Kresolgehalt in 50 ccm Filtrat. Zur Bestimmung des Gehaltes an Metakresol ist folgendes Verfahren, eine modifizierte Raschigsche Methode, brauchbar: 10 g Metakalin, mit der Handwage genau gewogen, werden in einem großen Erlenmeyer-Kolben (etwa 1 l Inhalt) mit 17 ccm Schwefelsäure (spez. Gewicht 1,84) übergossen und mindestens 1 Stunde im Dampftrockenschrank bei etwa 90 bis 100° C gehalten. Zu der etwas abgekühlten Flüssigkeit werden dann unter dem Abzuge oder im Freien 90 ccm gewöhnliche Salpetersäure (spez. Gewicht 1,38) auf einmal zugegeben, die Sulfosäure darin durch kräftiges Umschwenken gelöst, und dann der Kolben für einige Minuten auf ein kochendes Wasserbad oder in einen größeren Topf mit heißem Wasser gestellt, wobei lebhaftere Entwicklung nitroser Gase eintreten muß. (Bei dem ausschließlichen Metakresolgehalt des Metakalin ist dieses Anwärmen unbedingt erforderlich, da anderen Falles die Nitrierung eine nur unvollkommene ist.) Nach dem Anwärmen läßt man den Kolben dann noch etwa 10 Minuten lang bei gewöhnlicher Temperatur, ohne ihn aber absichtlich abzukühlen, stehen, gießt darauf den Inhalt in eine Porzellanschale, welche bereits 40 ccm Wasser enthält, spült den Kolben mit 40 ccm Wasser nach und läßt dann nach dem Mischen den Schaleninhalt mindestens zwei Stunden sich abkühlen, wobei er zum größten Teil kristallinisch erstarrt. Nach dem Zerdrücken mit einem Glasstab wird der Kristallbrei dann auf eine mit der Handwage gewogene Saugfilterscheibe gebracht, abgesogen, mit 100 ccm kaltem Wasser nachgewaschen, bei 90 bis 100° getrocknet und gewogen. Man erhält auf diese Weise das Trinitrometakresol mit

1. Pharm. Weekbl. 1905, No. 52.  
Bd. 38, 612.

2. Centralb. f. Bakterienk.  
3. Pharm. Ztg. 1905, 280.

den Fettsäuren. Um letztere zu entfernen, wird der Kristallkuchen mit etwas Petroläther in der Schale mittels Glasstab verrieben, der Petroläther abgegossen und verschiedentlich erneuert, welche Handhabung sich meist ohne Verlust durch Abgießen, ohne Filter ausführen läßt. Der Rückstand abermals getrocknet und gewogen ergibt das reine Trinitro-Metakresol. Je 1,74 g desselben entsprechen nach Raschig 1 g Metakresol, wobei die Verluste berücksichtigt sind.

*Ein neues Kreosotpräparat*; von A. G. Meyer<sup>1</sup>. Eine Mischung von Buchenholzkreosot, Acetanilid und Ammoniumkarbonat wird mit Salpetersäure behandelt und das Produkt aus verdünntem Weingeist umkristallisiert. Das Präparat soll in Form einer Lösung in Wasser, Äther und Alkohol zur Behandlung der Diphtherie, der Tuberkulose u. s. w., sowie als lokales Antiseptikum therapeutische Anwendung finden. Engl. Pat. No. 28997.

*Über Kalium kreosot-ortho-sulfonicum* berichtete Grohmann<sup>2</sup>, daß das von Hoffmann-La Roche in Grenzach gelieferte Präparat eine braune, pulpaartige Masse und das der Chemischen Fabrik von Heyden ein graubraunes, schwach nach Kreosot riechendes Pulver ist. Letzteres schmilzt bei 210 bis 215° und zersetzt sich bei dieser Temperatur unter Bräunung. Die wässrige, braune, sehr nach Kreosot riechende Lösung reagiert stark alkalisch und nimmt nach dem Ansäuern eine gelbe Farbe an. Weder Silbernitrat noch Baryumchlorid verändern eine Lösung 1:20, welche durch Eisenchlorid deutlich violett gefärbt wird. Mit wenig Eisenchlorid gibt eine weingeistige Lösung eine augenblicklich wieder verschwindende violette Färbung, die erst bei größerer Zugabe von Eisenchlorid bestehen bleibt. Verf. glaubt, daß in letzterem Präparate ein verhältnismäßig reines kreosot-ortho-sulfonsaures Kalium vorliegt, während das erstere vielleicht noch ein Gemenge von Ortho- und Paraverbindungen darstellt. Verf. spricht den Wunsch aus, daß die betreffenden Firmen über die wirkliche Zusammensetzung ihrer Präparate Auskunft geben möchten. Der Nachweis, ob diese Präparate Kaliumsulfogujakolat enthalten, läßt sich durch einfache Reaktionen nicht erbringen, auch reicht die Bestimmung des Schmelzpunktes nicht aus. Hierzu bemerkte C. Schaerges<sup>3</sup>, daß Kreosot kein chemisch begrenzter Körper, sondern ein Gemenge ist, das hauptsächlich Diphenole bzw. deren Ester enthält. Da das Buchenholzteerkreosot der Pharmakopöen im wesentlichen aus Guajakol, Kreosol und Methylkreosol besteht, so erhält man durch Sulfurieren bei niedriger Wärme ein Gemenge von Guajakol-, Kreosol- und Methylkreosolsulfosäure, deren Kaliumsalze im Sulfosot der Firma F. Hoffmann-La Roche & Cie. enthalten sind.

*Über die Prüfung des Guacamphols, Kampfersäureester des Guajakols*,  $C_{18}H_{14}(COO \cdot C_6H_4OCH_3)_2$  berichtete Grohmann<sup>4</sup>. Das Präparat stellt weiße, geruch- und geschmacklose Nadeln dar,

1. Journ. of Soc. of Chem. Industry 1905, 290. 2. Pharm. Ztg. 1905, 158.  
3. Ebenda 208. 4. Pharm. Ztg. 1905, 158.

die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther schwer, in Chloroform und schwach erwärmtem Eisessig löslich sind. Die alkoholische Lösung gibt mit Silbernitratlösung schwache Opaleszenz, beim Kochen Reduktion. Beim Kochen der Substanz mit Natronlauge tritt intensiver Moschusgeruch auf, nach dem Übersättigen mit verdünnter Schwefelsäure Guajakolgeruch. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Präparat mit gelber Farbe, die durch einen Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung in Grün übergeht. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion. Der Schmelzpunkt des Präparates liegt bei 126–127°.

c. Alkohole, Aldehyde, Säuren und zugehörige Verbindungen.

*Darstellung von Aminoalkoholen der Zusammensetzung  $(HO)_2 \cdot C_6H_5 \cdot CH(OH) - CH_2 \cdot NX_2$ .* Durch Umsetzung des Chloracetobrenzkatechins mit gewissen Aminen entstehen Aminoketone; eine analoge Umsetzung erfolgt auch mit Ammoniak oder primären aliphatischen Aminen. Es wurde nun gefunden, daß aus diesen mit Ammoniak oder aliphatischen Aminen erhältlichen Aminoketonen durch Einwirkung von Reduktionsmitteln Verbindungen gewonnen werden, denen die allgemeine Formel von Aminoalkoholen  $(HO)_2 \cdot C_6H_5 \cdot CH(OH) - CH_2 \cdot NX_2$  ( $X = H$  oder Alkyl) zukommen dürfte. Diese Reduktionsprodukte sind praktisch wichtig, da sie eine blutdrucksteigernde Wirkung zeigen, und zwar eine bedeutend größere als die als Ausgangsprodukte dienende Aminoketone. D. R.-P. 157 300. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.<sup>1</sup>

*Zur Kenntnis des Benzaldehyds* teilte Ed. Lückers<sup>2</sup> die Beobachtung mit, daß der Inhalt einer etwa 250 ccm Oleum Amygdalarum aethereum sine Acido hydrocyanico enthaltenden 500 ccm-Glasstöpsel-Flasche im Medizinalkeller aufbewahrt, kleine Kristalle abgeschieden hatte und daß nach mehreren Monaten der ganze Inhalt kristallinisch erstarrt war. Mit Leichtigkeit ließ sich feststellen, daß sich aus dem Benzaldehyd Benzoëssäure gebildet hatte. Schaer äußerte sich in bezug auf diese Beobachtung dahin, daß dieselbe dadurch zu erklären sein dürfte, daß der Benzaldehyd mit ozonisiertem Sauerstoff beladen gewesen ist. Eine derartige Beobachtung hat schon Schönbein bei einer Reihe anderer ätherischer Öle gemacht und beschrieben. Demnach scheint die Fähigkeit zur Autoxydation den Aldehyden unter gewissen Bedingungen ebenso eigen zu sein, wie die ihnen allgemein zukommende leichte Oxydierbarkeit und die bei einigen besonders hervortretende Fähigkeit der Polymerisation.

*Das Verhalten des Vanillins zu den bekannteren Formaldehyd-reagentien* hatte H. La Wall<sup>3</sup> Ursache zu studieren, als er eine Vanillecreme auf die Anwesenheit von Formaldehyd zu prüfen

1. Apoth.-Ztg. 1905, 8.  
of Pharm. 1905, No. 8; d. Pharm. Ztg. 1905, 761.

2. Ebenda 1044.

3. Amer. Journ.

hatte. Dabei fand er, daß das Vanillin alle Zonenreaktionen gab, die für Formaldehyd bekannt sind, z. B. Hehners Phenol-Schwefelsäurereaktion, die Phloroglucin-Salzsäurereaktion, sowie die Resorcin-schwefelsäurereaktion und zwar in Verdünnungen bis 1:200 000. Kumin gab mit diesen Reagentien keine Reaktion. Mit den anderen Formaldehydreagentien, wie Phenylhydrazin, Salzsäure und Resorcin-Alkali, war auch das Vanillin nicht nachzuweisen.

*Verhalten des Vanillins im Tierkörper.* Die Ergebnisse der Untersuchung von Y. Kotake<sup>1</sup> lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: 1. Das Vanillin wird im Tierkörper zu Vanillinsäure oxydiert und die letztere zum Teil an Glukuronsäure gepaart und im Harn ausgeschieden. 2. Die Glukuronvanillinsäure  $C_{14}H_{16}O_{11}$  wird aus ihrer Lösung durch den Zusatz von basischem Bleiacetat gefällt; sie ist linksdrehend und reduziert nicht alkalische Kupferoxydlösung. 3. Die Glukuronvanillinsäure wird beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Bildung von Vanillinsäure und Glukuronsäure gespalten.

*Darstellung von Verbindungen der Amide einbasischer Säuren mit Formaldehyd.* Läßt man Formaldehyd auf die Amide einbasischer Säuren in Gegenwart basisch reagierender Kondensationsmittel einwirken, so erhält man Verbindungen der allgemeinen Formel  $R \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH$ . Solche Verbindungen werden beispielsweise erhalten aus Benzamid, Toluylamid, Salicylamid, *p*-Oxybenzamid, Isovaleralamid, Guajakolacetamid. Sie können medizinischen Zwecken und auch als Zwischenprodukte zur Darstellung anderer Substanzen dienen. Sämtliche sind dadurch charakterisiert, daß sie unter verschiedenen Bedingungen, z. B. beim Erhitzen oder durch Hydrolyse, Formaldehyd abspalten. Übergießt man z. B. 10 T. Benzamid mit einer Mischung von 5 T. 20%iger Natronlauge und 20 T. 40%iger Formaldehydlösung, so geht das Säureamid allmählich in Lösung, und nach einiger Zeit scheidet sich das *n*-Methylolbenzamid in sechsseitigen Tafeln ab. Es kann aus mit Essigsäure angesäuertem Wasser umkristallisiert werden und schmilzt bei 104–106°. Die Verbindung ist in Alkohol und Essigäther selbst in der Kälte ziemlich leicht löslich, schwerer in Wasser. D. R.-P. 157 355. Dr. A. Einhorn, München<sup>2</sup>.

*Alypin* nennen E. Impens und F. Hofmann<sup>3</sup> ein von ihnen hergestelltes und erprobtes neues Lokalanästhetikum. Dasselbe ist das primäre salzsaure Salz des Benzoyltetramethyldiaminoäthyl-dimethylcarbinols. Es ist ein schön kristallisierter, nicht hygroskopischer Körper, welcher bei 169° C. schmilzt und in Wasser äußerst leicht löslich ist. Die Lösungen reagieren neutral und werden durch den Zusatz von mäßigen Natriumbikarbonatmengen nicht getrübt. Zum Zweck des Sterilisierens lassen sich die wässrigen Lösungen fünf bis zehn Minuten lang auf freier Flamme kochen, ohne Alteration und ohne Einbuße in der anästhesierenden

1. Ztschr. physiol. Chem. 1905, 45, 320.  
3. Deutsche Med. Wochenschr. 1905, No. 29.

2. Apoth.-Ztg. 1905, 8.

**Wirkung.** Ein längeres Kochen ist nicht anzuraten. Die 2- und 4%ig. Lösungen sind recht gut haltbar, verdünntere Lösungen können aber mit der Zeit schimmelig werden. Das Alypin besitzt bei mindestens gleicher Intensität in der Wirkung vor dem Cocain den Vorzug, bedeutend weniger giftig zu sein, keine Mydriase, keine Akkommodationsstörungen und keine Gefäßverengung hervorzurufen.

*Das Stovain, Benzoyldihydromethylaminopropanol* wurde einer eingehenden Untersuchung von F. Zernik<sup>1</sup> unterzogen. Verff. schlägt auf Grund der Ergebnisse seiner Untersuchungen für die Aufnahme des Stovains in das Deutsche Arzneibuch folgende Fassung vor: Weißes, kristallinisches Pulver vom Schmp. 175°, leicht löslich in Wasser und in Methylalkohol, schwerer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther. Die wässrige Lösung reagiert schwach sauer; sie besitzt einen bitteren Geschmack und ruft auf der Zunge vorübergehende Unempfindlichkeit hervor. In der wässrigen Lösung (1 + 99) erzeugt Quecksilberchloridlösung eine weiße Trübung; die Flüssigkeit klärt sich bald unter Abscheidung öligler Tröpfchen. Jodjodkaliumlösung ruft zuerst eine rotbraune Trübung hervor, der alsbald die Ausscheidung schwarzbrauner, zäher, öligler Tropfen folgt. Kalilauge erzeugt eine weiße Trübung; nach einiger Zeit scheiden sich ölige Tropfen ab. Wird 0,1 g Stovain mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure 5 Minuten lang auf etwa 100° erwärmt, so macht sich, nach vorsichtigem Zusatz von 2 ccm Wasser, der Geruch nach Benzoeäther bemerkbar; beim Erkalten findet eine reichliche Ausscheidung von Kristallen statt, die beim Hinzufügen von 2 ccm Weingeist wieder verschwinden. Werden 0,05 g Stovain mit 1 ccm eines Gemisches aus gleichen Teilen Salzsäure und Salpetersäure auf dem Wasserbade vorsichtig eingedampft, so hinterbleibt ein farbloser, stechend riechender Sirup. Auf Zusatz von 1 ccm alkoholischer Kalilauge tritt beim abmaligen vorsichtigen Eindampfen ein an Fruchtäther erinnernder Geruch auf. Vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren!

*Über die Sterilisierung von Stovainlösungen;* von Dufour und Ribaut<sup>2</sup>. Der Übelstand, daß beim Sterilisieren von Cocainlösungen durch die Alkalität des Glases leicht Zersetzung des Cocains hervorgerufen werden können, zeigt sich nach Verff. auch beim Stovain. Diesem Präparat wird nachgerühmt, daß seine Lösungen — im Gegensatz zu Cocainlösungen — bei 115° sterilisiert werden können, ohne daß es eine Veränderung erleidet. Verff. stellten experimentell fest, daß das Stovain schon bei Temperaturen unter 100° in schwach alkalischen Gläsern verändert wird; die Zersetzung ist um so stärker, je mehr Alkali das Glas an die Lösung abgibt, immerhin ist sie geringer als beim Cocain und weniger von Bedeutung, insofern beim Stovain keine schädlich wirkenden Zersetzungsprodukte gebildet werden, wenn die Tempe-

1. Apoth.-Ztg. 1905, 174.

2. Bull. des sc. pharmacolog. 1905, 291.

ratur 115° nicht übersteigt und die Gläser nur schwach alkalisch sind.

*Arhovin*, welches nach dem Darsteller A. Horowitz<sup>1</sup> eine Verbindung des Diphenylamins mit Thymylbenzoësäureäthylester sein soll, untersuchte O. Anselmino<sup>1</sup>. Verf. fand, daß das Arhovin bei 213° anfängt zu siedend, das Thermometer steigt langsam bis etwa 235°, dann rascher über 300°. Es ist somit nicht angängig, 218° als konstanten Siedepunkt zu bezeichnen. Schüttelt man Arhovin mit verdünnter Natronlauge, so läßt sich aus dieser durch Ansäuern Thymol gewinnen; der Rückstand wird durch fraktionierte Destillation in Benzoësäureäthylester und Diphenylamin zerlegt. Die Verbindung Arhovin dürfte demnach ein Gemisch von Thymol, Benzoësäureäthylester und Diphenylamin darstellen. Zu der auf der Signatur der Originalpackung angebrachten Vorsichtsmaßregel, Arhovin bei Zimmertemperatur aufzubewahren, bemerkt der Verf., daß dasselbe auch bei — 15° noch flüssig ist. Auf diese Ausführungen von Anselmino erwiderte Horowitz<sup>2</sup>, daß zur Darstellung des Arhovins zwar Thymol verwendet würde, daß dasselbe aber in dem Präparat nicht in freiem Zustande enthalten sei, sondern chemisch gebunden. Durch die Behandlung mit Natronlauge würde eben das Präparat zerlegt, ebenso trete eine Zersetzung ein bei der fraktionierten Destillation.

Eine *kolorimetrische Bestimmung der Salicylsäure* beruht nach Fred T. Harry und W. R. Mummery<sup>3</sup> auf der Unlöslichkeit der Bleitannate und der Leichtlöslichkeit des Bleisalicylats in ätzenden Alkalien. 50 g des Untersuchungsmaterials werden mit wenig Wasser in eine gewöhnliche 300 ccm-Flasche gegeben, 15 bis 20 ccm einer gesättigten Lösung von basisch essigsaurem Blei zugesetzt und das Ganze mit etwa 25 ccm  $\frac{1}{2}$  N-Natronlauge alkalisch gemacht. Das Alkali fällt zuerst den Bleiüberschuß, löst dann das Hydrat und etwas Albuminoide, welche durch Zusatz von 10 bis 20 ccm Normalsalzsäure wieder gefällt werden und eine klare, farblose Flüssigkeit zurücklassen. Vorstehender Gang erwies sich nötig, um alles Bleisalicylat in Lösung zu bekommen, das durch die Säure nicht wieder gefällt wird. Der Flascheninhalt wird nun bis zu 300 ccm aufgefüllt, gut geschüttelt, kalt filtriert und 200 ccm des Filtrats werden mit Salzsäure angesäuert, wenn nötig wieder filtriert und dreimal mit Äther ausgezogen. Der Äther wird abdestilliert, die Salicylsäure in einer kleinen Menge verdünntem Alkohol gelöst, auf 100 ccm aufgefüllt und mit Eisenchlorid in der gewöhnlichen Weise kolorimetrisch bestimmt. Das Resultat mit 3 multipliziert, gibt den Prozentgehalt. Alkohol verhindert die vollständige Lösung der Salicylsäure in Äther, er muß daher, wenn in größeren Mengen vorhanden, entfernt werden. Zu diesem Zweck wird die Probe alkalisch gemacht und gelinde ge-

1. Ber. d. D. pharm. Ges. 1905, 202. 2. Pharm. Ztg. 1905, 685 u. 1022. 3. The Analyst, Vol. XXX, 1905, 124—127; d. Pharm. Ztg. 1905, 899.



kocht. Vor Zusatz des basischen Bleiacetats soll das Alkali auch neutralisiert werden. Je nach dem Untersuchungsobjekt unterliegt die Methode natürlich entsprechenden Modifikationen.

*Unverträglichkeit von Borsäure und Natriumsalizylat;* von P. Planès<sup>1</sup>. Bei der Herstellung einer Mischung von Borsäure und Natriumsalizylat machte Verf. die Beobachtung, daß eine solche Mischung bald klebrig wird und sich zusammenballt. Nach Ansicht des Verf.s ist dieses wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß an Stelle der Wasserstoffatome in der Phenolgruppe der Salicylsäure Bor eintritt und Natriumborsalizylat entsteht. Das ausgeschiedene Wasser würde dann auf einen Teil des Gemisches lösend wirken und so als die Ursache der klebrigen Beschaffenheit desselben anzusehen sein.

*Die Bestimmung des Quecksilbers im Quecksilbersalizylat* führt man nach Rupp und Nöll<sup>2</sup> zweckmäßig in folgender Weise aus: 0,3 g der Substanz werden mit 4 g Kaliumsulfat und 5 ccm konz. Schwefelsäure in einem 150 ccm-Kölbchen mit 40–50 cm langem Steigrohr, welches am oberen Ende trichterförmig erweitert ist, auf dem Drahtnetze so lange zum leichten Sieden erhitzt, bis die Mischung wasserklar geworden ist. Man läßt dann durch das Trichterrohr, um dieses auszuspülen, 5–10 ccm konz. Schwefelsäure in das Reaktionsgemisch einfließen, entfernt das Steigrohr, gibt 0,1–0,2 g Kaliumpermanganat hinzu und erhitzt noch einige Minuten, um die Permanganatfärbung zum Verschwinden zu bringen. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser auf etwa 100 ccm, läßt wiederum völlig erkalten, fügt etwa 2 ccm Eisenaunlösung als Indikator hinzu und titriert unter fortgesetztem Umschütteln mit  $\frac{1}{10}$ -N-Rhodanlösung auf eintretende Braunrotfärbung. 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -N-Rhodanlösung entspricht 0,010015 g Hg.

*Darstellung von Salizylsäuremonoglykolester.* Bekanntlich wird der Methyl ester der Salizylsäure (das Gautheriaöl) vielfach bei rheumatischen Erkrankungen verwendet. Für viele Patienten ist jedoch der Geruch unerträglich. Es hat sich nun ergeben, daß der bisher unbekannte Monoglykolester der Salizylsäure von der Formel  $C_6H_4(OH)(COOCH_2CH_2OH)$  eine ölige Flüssigkeit darstellt, die analoge therapeutische Eigenschaften aufweist, wie das Gaultheriaöl, sich aber von diesem Körper durch absolute Geruchlosigkeit und eine etwa 60mal größere Wasserlöslichkeit auszeichnet, wodurch das Eindringen in die Gewebe erleichtert wird. Zur Darstellung des neuen Esters esterifiziert man Salizylsäure und Äthylenglykol unter Zusatz von starken Säuren. Um dabei die Bildung des Disalizylsäureesters des Glykols zu vermeiden, verwendet man den Alkohol im Überschuß. Der Ester ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl, welches bei 173° und 15 mm Druck destilliert. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid violett

1. Bull. de Pharm. de Sud-Est 1905, 565.  
1905, 4.

2. Arch. d. Pharmaz.

gefärbt. D. R.-P. 164 128. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld<sup>1</sup>.

*Darstellung von Salizylsäureglyzerinformalester.* Verestert man  $\text{CH}_2$

Glyzerinformal,  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHO} \cdot \text{CH}_2\text{O}$ , mit Salizylsäure, so gelangt man zu dem bisher unbekannten Salizylsäureglyzerinformalester, der insbesondere als lokales Antirheumatikum geeignet ist. Beispielsweise werden in 10 kg Glyzerinformal 3 kg Salizylsäure in der Wärme gelöst und nach dem Abkühlen trockene Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Es wird sodann in Wasser gegossen, das Öl mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Sodalösung bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Nach dem Verdampfen des Äthers wird das Reaktionsprodukt durch Vakuumdestillation gereinigt. Der Salizylsäureglyzerinformalester stellt eine ölige Flüssigkeit dar vom spez. Gewicht 1,344 bei 15°. Durch verdünnte Säuren und Alkalien wird der Ester in Salizylsäure, Glycerin und Formaldehyd gespalten. D. R.-P. 163 518. Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin<sup>2</sup>.

*Chemische Unverträglichkeit zwischen Salol und Thymol;* von Karl Formenti<sup>3</sup>. Beim Mischen von Salol, Benzonaphthol und Thymol bildete sich eine sirupöse Flüssigkeit, die auf der Vereinigung von Salol und Thymol beruhte und auch bei Zusatz von Salol zu alkoholischer Thymollösung entsteht. In letzterem Falle bilden sich ölige Tropfen, die sich schließlich auf dem Boden sammeln. Es gelingt auch, die Flüssigkeit zum Kristallisieren zu bringen; die Kristallmasse ist in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich. Ob es sich um eine chemische Verbindung oder eine bloße Mischung handelt, bedarf noch der Aufklärung.

*Mesotan-Ausscheidungen;* von Philipp<sup>4</sup>. Zahlreiche Untersuchungen von Mesotan, das Abscheidungen zeigte, hatten das Ergebnis, daß diese Ausscheidungen ausschließlich aus Salizylsäure bestanden, die sich unter größerer oder geringerer Zersetzung des Mesotans durch Einwirkung der Luftfeuchtigkeit abgeschieden hatte; selbstredend tritt dann auch der Geruch nach Formaldehyd auf. Neuere Beobachtungen zeigten, daß das Mesotan, welches etwa 1½ Jahre alt war, bis jetzt keine Abscheidungen aufwies (wahrscheinlich infolge Verbesserung der Fabrikation), während sie früher in kürzester Zeit entstanden, und zwar schon durch geringfügige Ursachen, wie Erschütterung des Standgefäßes, hervorgerufen werden konnten.

*Santyl;* von H. Vieth<sup>5</sup>. Santyl ist der Salizylsäureester des Santalols. Es ist ein fast geruch- und geschmackloses Öl mit einem Gehalt von 60% Santalol. Da es sich in unverändertem Zustande als neutraler Ester reizlos wie etwa Olivenöl verhält, wird es am

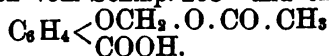
1. Apoth.-Ztg- 1905, 917.  
Farm. 1905, 198.

2. Ebenda, 897.  
4. Pharm. Centralh. 1905, 507.

3. Boll. Chim.  
5. Med. Klin.  
1905, 1275.

besten in Tropfen in Milch genommen, und zwar gibt man im allgemeinen dreimal täglich 30 Tropfen. Es wird auch vom leeren und schwachen Magen gut vertragen. Im Organismus wird das Mittel allmählich in seine Komponenten gespalten, die dann weiter verändert und durch den Harn abgeschieden werden. In therapeutischer Hinsicht leistet Santyl das Gleiche wie das reine Sandelöl und seine Präparate Gonosan, Gonorol u. s. w. Wie diese wirkt auch das Santyl am charakteristischsten bei der akuten bzw. subakuten Gonorrhöe.

*Methylensalizyllessigsäure*; von Valentiner und Schwarz<sup>1</sup>. Man mischt Salizyllessigsäure (Schmp. 135°), welche frei von Salizylsäure und Essigsäure ist, mit der Hälfte ihres Gewichtes (1 Mol.) einer 40 %ig. Formaldehydlösung und erhitzt im Sandbade in einer Retorte bis zur völligen Lösung. Die erkaltete Masse wird aus Wasser umkristallisiert, worin der neue Körper in der Kälte wenig löslich ist. Er kristallisiert in kleinen, schwach nach Salizylestern riechenden Nadelchen vom Schmp. 108° und entspricht der Formel



Es war bisher unbekannt, daß Salizyllessigsäure in gleicher Weise mit einem Aldehyd in Reaktion tritt wie Säureanhydride. Der neue Körper gibt als Glykoläther mit Eisenchlorid die Salizylsäurereaktion, die Salizyllessigsäure gibt hingegen mit Eisenchlorid keine charakteristische Färbung. Fügt man zu einer Probe Salizylmethylenessigsäure 1–2 ccm einer 1 %igen Phloroglucinlösung und einige Tropfen Kalilauge hinzu, so zeigt sich zunächst nur eine schwache Braunfärbung, welche erst nach Verlauf eines Tages sehr lebhaft wird. Kocht man das Acetat einige Zeit mit ammoniakalischer Silberlösung, so entsteht ein Silberspiegel, der bei der Salizyllessigsäure nicht auftritt. Die neue Verbindung soll in der Pharmazie Verwendung finden. Franz. Pat. No. 350 623.

*Para-Oxyphenylsalizylsäure* hat J. Faure<sup>2</sup> auf folgende Weise erhalten: Eine Lösung von 75 g p-Diphenol in einem Gemisch aus 80 ccm 33,5 %ig. Natronlauge und 500 ccm Wasser wird unter allmählichem Zusatz von 60 g Tetrachlorkohlenstoff 150 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Man entfernt darauf durch Wasserdampf den überschüssigen Tetrachlorkohlenstoff und durch Kohlensäure das überschüssige Diphenol und fällt die gebildete Oxyphenylsalizylsäure durch Salzsäure. Über das Bleisalz wird die Säure gereinigt und bildet dann farblose, bei 225° schmelzende, in heißem Alkohol, Chloroform und Äther leicht, in kaltem Alkohol und Benzol schwerer lösliche Kristalle, die in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich sind. Die wässrige Lösung wird durch Calciumhypochlorit gelb, durch Eisenchlorid blau gefärbt. Die Konstitution der Säure ist noch nicht sicher festgestellt.

St. Langguth<sup>3</sup> berichtete über die *Reduktion aromatischer*

1. Chem.-Ztg. 1905, 751.  
83, 348.

2. Bullet. de la Soc. chim. de Paris (3)  
3. Ber. d. D. chem. Ges. 1905, 2062.

*Aminosäuren* zu den entsprechenden Alkoholen. *m*-Aminobenzoësäure wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und mit Natriumamalgam unter fortwährendem Ersatz der verbrauchten Salzsäure in heißer saurer Lösung reduziert. Der so erhaltene *m*-Aminobenzylalkohol  $C_7H_9NO$  läßt sich am besten mit Essigester ausziehen, aus Alkohol kristallisiert er in langen Nadeln vom Schmp.  $97^\circ$ . Auch die *o*- und die *p*-Aminobenzoësäure lassen sich in derselben Weise zu den betreffenden Alkoholen reduzieren.

*Darstellung neuer Salze des p-Amidobenzoësäureäthylesters (Anaesthesin)*. Neue Salze des *p*-Amidobenzoësäureäthylesters lassen sich durch Wechselwirkung der mineralsauren Salze desselben mit neutralen Salzen von Naphtholsulfosäuren oder auch der sauren Salze von Naphtholsulfosäuren mit freiem Amidobenzoësäureester gewinnen. Franz. Patent No. 355 193 von Akt.-Ges. für Anilinfabrikation in Berlin<sup>1</sup>.

*Über Novocain, das Monochlorhydrat des Paraaminobenzoyldiäthylaminoäthanol* berichtete H. Braun<sup>2</sup>. Das Novocain ist ein örtliches Betäubungsmittel mit starker, jedoch im Vergleich zu andern Mitteln flüchtiger Wirkung, ruft jedoch keine Reizerscheinungen hervor. Giftige Nebenwirkungen sind bisher noch nicht beobachtet worden, obwohl wiederholt 0,25 g gereicht worden sind.

*Herstellung von Saccharin*. Saccharin wird hergestellt, indem man *o*-Toluolsulfamid gelöst mit einem Alkali- oder Erdalkalihydroxyd in Wasser bei  $60-70^\circ C$ . mit einem Erdalkalipermananganat, z. B. Calciumpermanganat, oxydiert. Man läßt die Reaktion vor sich gehen, filtriert den Niederschlag von Mangandioxyd und Calciummanganit ab und gewinnt das Saccharin wie gewöhnlich. Engl. Pat. 25481. A. Ashworth, Bury, Lancashire<sup>3</sup>.

*Die Bestimmung von Saccharin*. Nach Ch. Proctor<sup>4</sup> sind die Sulfat- und Salicylsäuremethoden zur Bestimmung von Saccharin beschwerlich und verlangen große Aufmerksamkeit, um befriedigende Resultate zu erhalten. Das von E. Emmet Reid<sup>5</sup> beschriebene Verfahren zur Bestimmung von wirklichem Saccharin (*o*-Benzoësäuresulfonid) durch Kochen mit verdünnter Säure und nachfolgender Destillation und Bestimmung des so erzeugten Ammoniaks wurde geprüft und bequem und zuverlässig gefunden. Verf. beschrieb auch ein einfaches volumetrisches Verfahren, mit welchem die kombinierten Prozente von wirklichem Saccharin (*o*-Benzoësäuresulfonid) und *p*-Sulfamidobenzoësäure in käuflichen Proben und in saccharinhaltigen Mischungen leicht zu bestimmen sind. Dieses Verfahren beruht auf der Abscheidung von Jod, wenn das eine oder beide mit einer kaliumjodid- und -jodathaltigen Lösung gemischt werden. Durch Verbindung dieses »Jodprozesses« mit dem »Ammoniumprozeß« können die getrennten Prozente von

1. Chem.-Ztg. 1905, 1176. 2. Deutsch. med. Wochenschr. 1905, 1669.  
3. Chem.-Ztg. 1905, 336. 4. Proc. Chem. Soc. Vol. 21, 1905, 62; d. Pharm.  
Ztg. 1905, 247. 5. Dies. Bericht 1899, 349.

»Para«- und »Orthosaccharin« leicht bestimmt und dann indirekt jene von dem unveränderten Sulfonamid u. s. w. gefunden werden.

*Die Zersetzlichkeit des Saccharins in den Saccharintabletten* führt Koehler<sup>1</sup> auf die Einwirkung des im Überschuß vorhandenen Natriumbikarbonat zurück. Dieses geht bald in Monokarbonat über und verseift das Saccharin teilweise unter Bildung von sulfobenzoësaurem Natrium, welches geschmacklos ist. Zur genauen Bestimmung des Saccharingehaltes alter Tabletten empfiehlt Verf., dieselben zu pulvern, wiederholt mit siedendem absoluten Alkohol auszuziehen und in dem Rückstand des alkoholischen Auszuges den Schwefel zu bestimmen. Aus letzterem ist das Saccharin zu berechnen. Hierzu bemerkte Fahlberg<sup>2</sup>, daß kein Zurückgehen der Tabletten hinsichtlich ihrer Süßkraft stattfindet, daß sich vielmehr das in ihnen enthaltene Saccharin dauernd hält. Auch die Behauptung Köhlers, daß man in alten Saccharintabletten durch Extrahieren mit absolutem Alkohol im Rückstand des alkoholischen Auszugs Schwefel in Form von Sulfobenzoëssäure findet, ist unrichtig. Werden alte oder neue Saccharintabletten mit absolutem Alkohol ausgezogen, so geht sämtliches Saccharin als Saccharinnatrium in die alkoholische Lösung. Da das Natriumsalz des Saccharins in absolutem Alkohol sehr schwer löslich ist, so muß man die feingepulverten Saccharintabletten tagelang extrahieren, um sämtliches Saccharin herauszulösen. Die beste Probe dafür, daß alles Saccharin extrahiert ist, ist die: einige Tropfen der alkoholischen Lösung auf einem Uhrglas zur Trockne zu verdampfen und zu schmecken. Ergibt sich kein süßer Geschmack mehr im alkoholischen Auszug, so findet sich auch im Rückstand keine Spur Saccharin, noch sonst irgend eines schwefelhaltigen organischen Körpers.

*Über gefälschtes Saccharin*; von Rich. Kržížan<sup>3</sup>. Verf. untersuchte 5 Proben von Saccharintabletten. 4 von ihnen bestanden aus Gipstabletten, die mit Saccharin bestreut waren. Die 5. Probe bestand gleichfalls aus Gipstabletten, die 1,63 % Saccharin, 3,03 % Calciumphosphat, 0,63 % Magnesiumkarbonat, 1,79 % Calciumkarbonat, 1,19 % Natriumbikarbonat und 0,1 % Kieselsäure enthielten.

*Über den Einfluß des Saccharins auf die Verdauungsenzyme*; von Mathews und M. Guijan<sup>4</sup>. Saccharin setzt die oxydative Kraft des Blutes, der Muskeln und Drüsen herab; es hebt die Zuckergärung im Urin schon in kleinen Mengen auf, es hindert die diastatische Wirkung des Speichels in sehr erheblicher Weise, weniger die des Pankreas. Die proteolytische Wirkung eines Pankreasextraktes wird nur wenig vermindert, dagegen die einer Mischung von Pankreas- und Duodenumextrakt fast ganz auf-

1. Pharm. Ztg. 1905, 227 u. 387. 2. Ebenda 315 u. 421. 2. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, 245. 4. Journ. of Amer. Assoc. 1905, No. 12.

gehoben. Bei Hunden intravenös eingespritztes Saccharin läßt sich zu 90—95 % wieder im Urin nachweisen.

**Darstellung von Acetyl-p-kresotinsäure.** Die Darstellung der Acetyl-p-kresotinsäure ( $\text{CH}_3 : \text{OCOCH}_3 : \text{COOH} = 1 : 4 : 5$ ), die therapeutische Eigenschaften besitzt, wird durch Einwirkung von Acetylierungsmitteln, wie Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid oder Mischungen, aus welchen diese entstehen, auf die freie p-Kresotinsäure oder deren Salze dargestellt. Verdünnungsmittel, welche sich an der Reaktion nicht beteiligen, z. B. Benzol oder Kohlenstofftetrachlorid u. s. w., können angewendet werden, oder auch Kondensationsmittel, wie Schwefelsäure, Pyridin und andere Basen u. s. w., um die Reaktion zu beschleunigen. Die Säure wird durch Kristallisation aus Alkohol gereinigt. Engl. Pat. 18279. Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul<sup>1</sup>.

**Die Synthese der Jodgorgosäure;** von H. L. Wheeler und G. S. Jamieson<sup>2</sup>. Die Jodgorgosäure ist mit dem Dijodtyrosin identisch. Dieser Körper wurde durch eine geregelte Jodierung von Tyrosin in alkalischer Lösung dargestellt. Das Tyrosin (Schmp. 295°) wurde aus Seide, Horn und Kasein gewonnen. Dijodtyrosin bildet farblose Kristalle (aus Wasser), die bei 196—205° sich plötzlich zersetzen und unter Aufschäumen schmelzen. Die wässrige Lösung reagiert gegen Lackmus sauer. Dijodtyrosin ist in Alkohol nur wenig löslich. In Benzol und Chloroform ist es fast unlöslich. Alkalien und Ammoniak lösen es mit Leichtigkeit. Durch Erwärmen mit Jodwasserstoff oder durch Reduktion mit naszierendem Wasserstoff wird es in Tyrosin übergeführt. Aus wässriger Lösung wird das Dijodtyrosin durch Phosphorwolframsäure und Quecksilberoxydulnitrat gefällt. Platinchlorid, Quecksilberchlorid und Pikrinsäure geben keinen Niederschlag. Silber-, Blei- und Kupfersalze sind nur wenig in Wasser löslich. Dijodtyrosin gibt die Xanthoproteid-, aber nicht die Millonsche Reaktion.

**Pyrenol.** M. Horowitz<sup>3</sup>, welcher das Pyrenol darstellt, empfiehlt Pyrenollösungen unfiltriert abzugeben, da es nicht Verunreinigungen sind, welche die Trübung hervorrufen, sondern empyreumatische Stoffe der Siam-Benzoessäure, aus der das Pyrenol dargestellt wird. Infolge allmählicher Lösung der Empyreumatika klären sich derartige trübe Lösungen.

**Zimphen;** von Fiquet<sup>4</sup>. Zimphen, m-Oxycyanzimsäure, bildet gelbliche, in Wasser und Alkohol lösliche Kristalle, die bei 224° unter Zersetzung schmelzen. Es wirkt, per os gegeben, nicht giftig, eignet sich aber nicht zu intravenösen Injektionen. In Dosen von 0,5 g vermehrt Zimphen den Speichelfluß sowie den Magensaft und befördert die Harnabscheidung. Es ist besonders geeignet für Kranke, die an Atonie von Magen und Darm leiden, indem es gleichzeitig das Nervensystem und die Tätigkeit von Herz und Lunge günstig beeinflusst. Durch die Gegenwart der Phenolgruppe

1. Chem.-Ztg. 1904, 1270.  
chem. Centralbl. 1905, 251.  
médicale 1905, 735.

2. Amer. Chem. Journ. 34, 865; d. Biochem. Centralbl. 1905, 251.  
3. Pharm. Ztg. 1905, 358.

4. Presse

ist dem Zimphen auch eine antiseptische Wirkung eigen. Im Organismus bildet sich aus dem Zimphen m-Oxybenzoësäure.

*Eutannin*, ein Darmadstringens, welches von der Firma Vogtenberger und Foehr in Feuerbach in den Handel gebracht wird und als wirksames Prinzip eine aromatische ungesättigte Oxyssäure enthalten soll, besteht nach Aufrecht<sup>1</sup> wahrscheinlich aus einem Gemisch von Gallussäure und Milchzucker.

*Über die Konstitution des Tannins*; von M. Nierenstein<sup>2</sup>. Gegen die meist übliche Auffassung des Tannins als Digallussäure werden sein hohes Molekulargewicht und sein Drehungsvermögen geltend gemacht. Dafür sprechen der Zerfall des Tannins in Gallussäure, der Zerfall des Methylotannins in Dimethyl- und Trimethyläther der Gallussäure und das vom Verf. beobachtete Auftreten von Diphenylmethan bei der Zinkstaubdestillation des Tannins. Die Zinkstaubdestillation wurde in einer langhalsigen Eisenretorte vorgenommen und das nach Orangen riechende Öl unter Eiskühlung aufgefangen. Nach öfterem Umkristallisieren des erstarrten Öls aus Chloroform wurde Diphenylmethan  $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  in kleinen bei 27° schmelzenden Blättchen erhalten.

*Bei der Aufspaltung der Gallusgerbsäure* entsteht nach den Untersuchungen von Utz<sup>3</sup> zunächst Zucker und dann Furfurol. Es wurden 5 g Tannin in 100 ccm Wasser gelöst und mit 8 ccm 25 %ig. Salzsäure am Rückflußkühler gekocht. Dabei wurde die ursprüngliche hellbraune und durchsichtige Lösung immer dunkler und undurchsichtig. Von der so erhaltenen Lösung wurde je 0,5 ccm mit Salzsäure (1,19) und Sesamöl 30 Sekunden lang geschüttelt. Schon nach etwa einstündigem Kochen war aus dem Tannin soviel Zucker abgespalten, daß die Rosafärbung ganz deutlich eintrat. Bei längerem Kochen stört dann die braune Färbung der Lösung etwas bei der Reaktion. Nach dem Kochen wurde die Flüssigkeit der Destillation unterworfen, das erhaltene Destillat wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt, letzteres fast verdunstet und der Rückstand mit starkem Alkohol aufgenommen. Wurden dieser Lösung einige Tropfen farbloses Anilin und 3 Tropfen Salzsäure zugesetzt, so entstand eine intensive Rotfärbung, wodurch die Anwesenheit von Furfurol nachgewiesen war. In einem anderen Teile des Destillates konnte auch mit Salzsäure und Sesamöl Rotfärbung erhalten werden.

*Zur Gerbstoffforschung*; von H. Thoms<sup>4</sup>. Verf. kam unter anderem zu dem Resultate, daß die von Glücksmann<sup>5</sup> empfohlene Methode zur Bestimmung der Gerbsäure, nämlich die Bestimmung der Formaldehydzahl, nicht brauchbar ist, da Formaldehyd nicht nur mit Tannin allein unter Bildung verschiedener Produkte reagiert, sondern auch mit den Begleitkörpern, wie Pyrogallol und Gallussäure, und deshalb Zahlen liefert, welche für die Wertbestimmung

1. Pharm. Ztg. 1905, 283.

2. Ber. d. D. chem. Ges. 1905, 39, 3641.

3. Chem.-Ztg. 1905, 31.

4. Ber. d. D. pharm. Ges. 1905, 303.

5. dies. Bericht 1904, 344.

des Tannins keine Bedeutung besitzen. Bei der Untersuchung der Handelstannine stellte Verf. fest, daß kein einziges Präparat aschenfrei war, manche Sorten enthielten nur 0,05—0,1 % Asche, der Höchstgehalt betrug bei einem technischen Tannin 4,1 %. Der Wassergehalt wies ebenfalls große Schwankungen auf. Sodann zeigten sich große Verschiedenheiten beim Behandeln der verschiedenen Tanninsorten mit Essigäther. Wurden 2 g Tannin mit 20 g Essigäther geschüttelt, so hinterließen namentlich die technischen Tannine erhebliche Rückstände. Aber auch nur wenige Pharmakopöetannine lösten sich nach 48stündigem Stehenlassen unter häufigem Umschütteln klar oder fast klar, in einem Falle blieben 21,95 % ungelöst. Verf. fand also, daß die Tannine verschieden zusammengesetzt sein müssen. Ein Tannin, welches klare Löslichkeit in Essigäther zeigte, erwies sich auch im übrigen als ein sorgfältig hergestelltes, relativ reines Produkt. Aus der klaren Wasserlöslichkeit lassen sich dagegen auf die Reinheit der Tannine nicht immer zutreffende Schlüsse ziehen.

*Zur Wertbestimmung des Tannins;* von Utz<sup>1</sup>. Verf. hat eine ganze Anzahl von Tanninproben verschiedener Herkunft nach der von Glücksmann<sup>2</sup> empfohlenen Methode einer Wertbestimmung unterzogen und fand, daß die Tannine des Handels ganz enorm verschiedene Formaldehydzahlen ergaben. Bei den technischen Präparaten wurden Schwankungen beobachtet von 53,05 bis 86,79 und bei den arzneilich zu verwendenden Präparaten von 58,88 bis 100,63. Selbst von den besseren Handelssorten erreichten nur wenige das von Glücksmann geforderte Minimum von 95.

*Zur sicheren Bestimmung des Gerbstoffes* empfehlen Trotmann und Hackford<sup>3</sup> die Anwendung von Strychnin, bzw. eines Strychninsalzes, da das Strychnintannat eine bekannte und konstante Zusammensetzung besitzt. Wenn man Strychnin oder ein Strychninsalz zu einer Tanninlösung gibt, so zeigt sich noch bei einer Verdünnung der letzteren 1:10 000 ein vollkommen unlöslicher, flockiger weißer Niederschlag, welcher nach dem Trocknen ein amorphes, weißes, wasserfreies Pulver darstellt. Dasselbe scheint eine Verbindung gleicher Moleküle Tannin und Strychnin zu sein, deren Zusammensetzung konstant ist, wenn Strychnin im Überschuß vorhanden war. Je 0,125 g Tannin (Acid. tannic.) geben 0,254 g Niederschlag von der Formel  $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_{14}H_{10}O_6$ .

*Über die Verbindungen des Wismuts mit Tannin;* von Paul Thibault<sup>4</sup>. Wird überschüssiges Tannin oder überschüssige Digallussäure (Vournasos) etwa 3 Monate lang bei gewöhnlicher Temperatur mit dem gelatinösen Wismutoxydhydrat oder dem Hydrat  $Bi_2O_3 \cdot H_2O$  in Berührung gelassen, so entsteht Wismuttannin, ein amorphes, gelbes Pulver von der Zusammensetzung  $C_{14}H_9O_{10}Bi + \frac{1}{2} C_{14}H_{10}O_6 + 4 H_2O$ . Dieses Wismuttannin ist löslich in Mineralsäuren und Ätzalkalien, unlöslich in Alkalikarbonaten und -bikar-

1. Apoth.-Ztg. 1905, 907.

2. Dies. Bericht 1904, 844.

3. Journ.

Chem. Soc. 1906, 1096.

4. Bull. de la Soc. chim. de Paris (5) 29, 747.



bonaten, ebenso in den neutralen Lösungsmitteln, rötet Lackmus, färbt sich mit verdünnter Eisenchloridlösung blau, wird bei 120 bis 130° wasserfrei und zersetzt sich zwischen 200 und 210° ohne zu schmelzen. Die alkalische Lösung scheidet auf Alkoholzusatz das Natriumsalz  $(C_{14}H_8O_9)_2Bi_2Na_{12} + 4H_2O$  in Form eines amorphen, gelblichen Niederschlages ab, welcher sich in Wasser mit schwach alkalischer Reaktion löst, bei 100° wasserfrei wird und sich bei 150° zu zersetzen beginnt. In der frisch bereiteten wässrigen Lösung des Natriumsalzes erzeugen Kohlensäure und Essigsäure Fällungen, in einer älteren, der Luft ausgesetzt gewesenen dagegen nicht. Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure rufen in der Lösung anfangs einen im Überschuß der Säure löslichen Niederschlag hervor. Bleibt das Wismutoxydhydrat mit dem Tannin- oder Digallussäureüberschuß nur solange in Berührung, bis das Reaktionsprodukt in Alkalien völlig löslich ist, so resultiert ein Wismuttannin von der Zusammensetzung  $C_{14}H_8O_{10}Bi + \frac{1}{4}C_{14}H_{10}O_9 + \frac{3}{2}H_2O$ . Das letztere Produkt bildet ein gelblich graues, amorphes Pulver, welches bei 18° das spez. Gew. 2,22 besitzt und im übrigen dem ersteren Produkt gleicht. Läßt man theoretische Mengen von Wismutoxydhydrat und Tannin in Gegenwart von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur auf einander einwirken, so erhält man das Wismuttannin  $C_{14}H_8O_{10}Bi + 9H_2O$ . Wasserfreies Wismutoxyd reagiert weder in der Kälte, noch bei Wasserbadtemperatur auf Tannin. Dem Wismuttannin dürfte eine der beiden folgenden Formeln  $(OH)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(COOH) < O_2 > Bi \cdot OH$ ,  $(OH)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(OH)(COOH) \cdot O \cdot Bi : O$  zuzuschreiben sein.

*Methylotannin* wurde von J. Herzig und R. Tscherne<sup>1</sup> in der Weise hergestellt, daß 10 g Tannin in absolutem Alkohol aufgeschwemmt und mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan behandelt wurden. Nach der Entfernung des überschüssigen Diazomethans durch Destillation wurde der sirupdicke Rückstand mit Benzol aufgenommen und das entstehende Produkt in heißem absoluten Alkohol gelöst. Beim Abkühlen fiel ein weißes amorphes Pulver vom Schmp. 124–126° C. aus und zwar in einer Ausbeute von 60–65% des angewendeten Tannin. Die durch Elementaranalyse erhaltenen analytischen Werte stimmen am besten mit den Formeln:  $C_{24}H_8O_7(OCH_3)_3$  oder  $C_{25}H_{10}O_7(OCH_3)_3$  überein. Das Methylotannin ist rechtsdrehend.

Zur Prüfung und Identifizierung des Tannoforms sind für das Supplement der Niederländischen Pharmakopöe folgende Angaben vorgeschlagen worden: Es soll in Ammoniak und Sodalösung mit brauner Farbe löslich sein, in Natronlauge mit roter Farbe. Werden 0,1 g Tannoform mit 10 ccm Wasser und 2–3 Tropfen verdünnter Salzsäure während einiger Minuten digeriert, so färbt sich die abfiltrierte Flüssigkeit mit einigen Tropfen Eisenchlorid grün, mit mehr dunkelbraun. Erwärmt man das Filtrat mit Silbernitrat und Ammoniak, so tritt unter Dunkelfärbung Reduktion ein.

Schüttelt man 1 T. Tannoform fünf Minuten lang mit 100 T. Wasser und filtriert, so sei das Filtrat neutral oder nur sehr schwach sauer und werde nach Zufügung von Salpetersäure weder durch Baryumnitrat noch durch Silbernitrat getrübt. Das Präparat soll bei der Veraschung nur Spuren unverbrennlicher Masse hinterlassen<sup>1</sup>.

*Tannobromin* ist nach Aufrecht<sup>2</sup> ein rötlich gelbes, amorphes Pulver von schwachem eigentümlichem Geruche und Geschmack. Es ist in Wasser und Glycerin unlöslich, löst sich aber in 90%ig. Weingeist, verdünnten Natriumkarbonat und Boraxlösungen. Es läßt sich bis auf 120° erhitzen, ohne sich zu verändern. Bei höherer Temperatur zersetzt es sich unter starkem Aufblähen und Entwicklung von Bromdämpfen. Beim Veraschen erhält man einen kaum nennenswerten gelblichen Rückstand. Ein Teil Tannobromin, mit 10 Teilen Wasser eine Minute lang geschüttelt, liefert ein farbloses Filtrat, das weder rotes noch blaues Lackmuspapier verändert. 1 g Tannobromin mit 10 ccm 25%ig. Salpetersäure in weitem Rohre übergossen, gibt unter Schäumen eine rotgelbe Lösung, die, mit Wasser verdünnt, klar bleibt und auf Zusatz von Silbernitrat Silberbromid abscheidet. Gefunden wurden 30,313% Brom. Angewendet wird es gegen Erkrankungen der Kopfhaut.

*Darstellung von Kondensationsprodukten des Tannins mit Formaldehyd und Thioharnstoffen.* 32 T. Tannin werden in 100 T. Wasser gelöst und der Lösung 50 T. 25%ige Salzsäure so zugefügt, daß eine klare Lösung verbleibt. Zu diesem Gemisch gibt man eine Lösung von 7,5 Teilen Thioharnstoff in 50 T. Wasser und sodann 32 T. einer 40%ig. Formaldehydlösung. Nach einiger Zeit beginnt Trübung und Abscheidung des neuen Kondensationsproduktes. Isoliert und getrocknet bildet es ein lockeres, gelbbraunes Pulver, das unlöslich in Aceton und schwer löslich in Alkohol ist. Es zersetzt sich ohne zu schmelzen bei 190–200°. Beim Aufbewahren des gut getrockneten Körpers entwickelt sich allmählich Schwefelwasserstoff. D. R.-P. 164612. Zus. zu Pat. 160273. Dr. A. Voswinkel, Berlin<sup>3</sup>.

*Zur Kenntnis der Ellagsäure*, welche bekanntlich, wenn auch nicht in chemisch reinem Zustande, unter dem Namen Gallogen als Darmadstringens therapeutische Anwendung findet, tragen neuere Arbeiten von G. Goldschmiedt<sup>4</sup> bei, nach denen anzunehmen ist, daß die von Gräbe<sup>5</sup> seinerzeit aufgestellte Konstitutionsformel der Zusammensetzung und dem sonstigen Verhalten der Ellagsäure entspricht. Hiernach wäre die Ellagsäure also ein Dilakton der Hexaoxydiphenyldicarbonsäure.

*Gallogen*, das aus Ellagsäure bestehen soll, wird von der Chemischen Fabrik Dr. Adolf Heinemann in Worms nach einem patentierten Verfahren aus den beim Invertieren von Galläpfel-

1. Pharm. Weekbl. 1904, No. 50; d. Pharm. Ztg. 1905, 90.

2. Pharm. Ztg. 1905, 880.

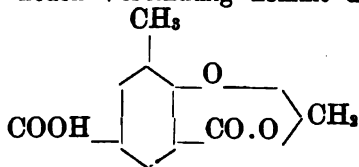
3. Apoth.-Ztg. 1905, 1001.

4. Monatsh. f. Chem. 1905, Aug.; d. Pharm. Ztg. 1905, 920.

5. Dies. Bericht 1903, 275.

extrakten verbleibenden, Ellagsäure enthaltenden Rückständen gewonnen. Zu diesem Zwecke werden letztere mit Ätznatron oder -kalium gelöst und aus der Lösung die Ellagsäure durch Ammoniumchlorid als Ammoniumellagat gefällt und aus diesem dann abgeschieden. K. Alpers<sup>1</sup> beschrieb das Gallogen als grünlich graues Pulver. Aus 2 g wurden nur 1,4 g kristallisierte Ellagsäure erhalten, während der Rest aus einer amorphen Masse bestand, die jedenfalls Extraktivstoffe aus den Galläpfelrückständen darstellte. Nach obigem Verfahren könne eine einigermaßen reine Ellagsäure nicht gewonnen werden. Von dem Fabrikanten<sup>2</sup> des Gallogens wurde hierauf erwidert, daß die Angaben Alpers' nicht den Tatsachen entsprechen. Gallogen wird nicht aus Galläpfelrückständen erhalten, sondern aus den Divi-Divischoten. Alpers fand in dem Gallogen 30 % Verunreinigungen, da sich 30 % des Gallogens nicht in Alkohol lösten, Heinemann fand nie mehr als 5–6 % Alkoholunlösliches. Ganz unrichtig sind nach Heinemann<sup>3</sup> die Abgaben Alpers' über die Löslichkeit der Ellagsäure in Alkalien. Lösungen des Dinatriumsalzes von 1,5–2 % Gehalt sind ohne Schwierigkeit zu erhalten.

*Darstellung von Methylenoxyvitinsäure.* Durch Einwirkung von Methylenierungsmitteln, wie Formaldehyd oder dessen Polymeren, auf Oxyvitinsäure erhält man die bisher unbekannte Methylenoxyvitinsäure, welche therapeutische Verwendung finden soll. Von den bisher bekannt gewordenen Kondensationsprodukten des Formaldehyds mit aromatischen Oxy Säuren unterscheidet sich die Methylenoxyvitinsäure dadurch, daß sie eine einkernige Verbindung darstellt, bei der die Methylengruppe gleichzeitig in eine Hydroxylgruppe und eine Karboxylgruppe eingreift, während bei jenen Kondensationsprodukten zwei Oxy Säurereste miteinander durch die Methylengruppe verbunden sind und die Karboxylgruppen frei bleiben. Die Methylenoxyvitinsäure geht in den Harn als Oxyvitinsäure über, spaltet also im Gegensatz zur Methylendisalicylsäure, die unverändert im Harn erscheint, Formaldehyd ab. Die Methylenoxyvitinsäure schmilzt bei 225°, sie ist in Wasser und allen organischen Lösungsmitteln, außer Alkohol und Eisessig, unlöslich. Aus verdünntem Alkohol kristallisiert sie in dicken gelblichen Nadeln. Der neuen Verbindung kommt die Konstitutionsformel



zu. Sie bildet kristallinische Salze. D. R.-P. 158716. Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin<sup>4</sup>.

Für das *Thermiol*, unter welchem Namen von der chemischen

1. Pharm. Ztg. 1905, 167.

2. Ebenda 816.

3. Ebenda 411.

4. Ebenda 857.

5. Apoth.-Ztg. 1905, 189.

Fabrik von Dr. Schuchardt in Görlitz das *phenylpropioisäure Natrium* in 25 %ig. wässriger Lösung in den Handel gebracht und für Inhalation bei Kehlkopf- und Lungentuberkulose empfohlen wird, schlägt F. Zernik<sup>1</sup> auf Grund seiner Untersuchungen zur Aufnahme in das Deutsche Arzneibuch folgende Fassung vor: Klare Flüssigkeit von neutraler oder nur schwach saurer Reaktion und etwas scharfem Geschmacke. 100 Teile der Lösung enthalten 25 Teile phenylpropioisäures Natrium. Wird 1 ccm konz. Schwefelsäure mit 1 ccm Thermiol überschichtet, so entsteht an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten ein brauner Ring, beim Mischen und nachfolgendem gelinden Erwärmen färbt sich das Gemisch erst braun, dann grün unter Gasentwicklung und Abscheidung öligler Tropfen; gleichzeitig tritt der Geruch nach Bittermandelöl auf. Die durch verdünnte Salzsäure aus dem Thermiol abgeschiedene freie Phenylpropioisäure zeigt nach dem Auswaschen und Trocknen den Schmelzpunkt 136–137°. Nach dem Verdünnen mit 4 Teilen Wasser soll Thermiol weder durch Baryumnitratlösung noch durch Schwefelwasserstoffwasser verändert werden. 1 ccm Thermiol werde mit je 4 ccm Wasser und Weingeist versetzt; in dieser Lösung soll Ferrocyankalium nach dem Ansäuern mit Salzsäure höchstens eine schwache Grünblaufärbung hervorrufen, ebenso soll mit Silbernitrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure höchstens eine opalisierende Trübung entstehen.

*Kondensationsprodukte der Opiansäure* hat Bruns<sup>2</sup> dargestellt. Es sollte hierdurch untersucht werden, ob die Opiansäure als Aldehydsäure oder in der Lactonformel einer einbasischen und dreiatomigen Säure zu reagieren vermag, wodurch ein Analogon zu den Pseudoammoniumbasen gegeben wäre. Die Opiansäure wurde durch Oxydation des Narkotins mit Jod dargestellt. Die Acetonverbindung wurde erhalten durch Erwärmen einer Mischung von Opiansäure, Aceton und Barytwasser, Einleiten von Kohlensäure und Versetzen des Filtrates mit Salzsäure. Durch Titration des Kondensationsproduktes mit  $\frac{1}{10}$ -N-Barytlösung konnte festgestellt werden, daß in der Lösung ein Teil der Substanz als Lacton vorlag. Versuche, Opiansäure in saurer Lösung mit Aceton zu kuppeln, mißlangen völlig. Beim Versuche, eine Chloroformverbindung der Opiansäure darzustellen, wurde in wässriger Lösung unveränderte Opiansäure, in alkoholischer Lösung Opiansäureäthylester erhalten.

#### d. Aminbasen.

*Über die Trennung der primären und sekundären Aminbasen;* von O. Hinsberg und J. Keßler<sup>3</sup>. Verff. empfehlen die bekannte Hinsbergsche Trennungsmethode für primäre, sekundäre und tertiäre Amine in folgender Weise anzuwenden: Das zu prüfende Basengemisch wird mit 4 Mol. 12 %ig. Kalilauge versetzt, man fügt alsdann  $1\frac{1}{2}$  Mol. Benzolsulfochlorid unter Umschütteln

1. Apoth.-Ztg. 1905, 382.

2. Arch. d. Pharm. 1905, 49.

3. Ber. d. D. chem. Ges. 1905, 906.

hinzu und erwärmt zum Schluß. Die alkalische Flüssigkeit wird mit Salzsäure angesäuert und der aus Benzolsulfamiden bestehende Niederschlag abfiltriert. Man kocht alsdann mit Natriumalkoholat (0,8 g Na in 20 cm<sup>3</sup> 96% Alkohol auf je 1 g Base), verdünnt mit Wasser, verdunstet den Alkohol und filtriert das alkalilösliche Derivat der sekundären Base ab; das Filtrat wird angesäuert und das Derivat des primären Amins ebenfalls abfiltriert oder ausgeäthert. Derivate fetter hochmolekularer primärer Basen bilden mit Natrium in Äther unter Entwicklung von Wasserstoff ein unlösliches Natriumsalz, die in Äther löslichen Derivate der sekundären Basen werden dagegen durch Natrium nicht verändert.

*Zur Darstellung von Acetanilid* empfiehlt A. Gawalowski<sup>1</sup> 3 Teile Anilin und 1 Teil Eisessig in Wasser oder Alkohol gelöst im Kolben mit Rückflußkühler mehrere Stunden lang zu kochen. Alsdann prüft man, ob eine kleine Probe der heißen Masse, in Wasser gelöst und filtriert, auf Holzstoffpapier die bekannte Gelbfärbung gibt. Hierauf mischt man dem erkalteten Kolbeninhalt soviel gebrannten Gips zu, bis eine bröckelige, harte Masse entsteht. Dieser Masse entzieht man das Acetanilid durch Auskochen mit Wasser oder verdünntem Alkohol und kristallisiert das Roh-acetanilid alsdann um.

*Über die Bestimmung von Acetanilid und Koffein neben einander*; von W. A. Puckner<sup>2</sup>. Zur Bestimmung von Acetanilid und Koffein neben einander in Heilmitteln u. s. w. extrahiert man die Substanz nach Zusatz von Schwefelsäure mit Chloroform, destilliert das Chloroform ab und erhält so als Rückstand die Menge des vorhandenen Koffeins + Acetanilid. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Jodlösung gefällt und der Niederschlag von Koffeinperjodid nach dem Zersetzen des letzteren mittels Natriumsulfits durch Ausschütteln mit Chloroform und Wägen des nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbliebenen Rückstandes bestimmt. — Die Menge des vorhandenen Acetanilids ergibt sich aus der Differenz. Verf. stellte noch fest, daß kein Verlust an Koffein stattfindet, wenn man aus der Lösung des Koffeins in Chloroform das Lösungsmittel abdestilliert und den Rückstand bei 95° trocknet. Hingegen treten Gewichtsverluste ein, wenn das Verdunsten des Chloroforms in einer flachen Schale bei 95° geschieht. Acetanilid ist schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen flüchtig. Man kann aus seiner Lösung in Äther oder Chloroform das Lösungsmittel ohne Verlust an Acetanilid bei Zimmertemperatur und weiter über Schwefelsäure verdunsten lassen; beim Abdestillieren der Flüssigkeiten bei 50–60° entstehen nur geringe Verluste, hingegen verflüchtigen sich bei 95° nicht unbeträchtliche Mengen von Acetanilid; der Rückstand ist nicht mehr reines Acetanilid, und man erhält daher unter Umständen ein höheres Gewicht, als das des ursprünglichen Acetanilids betrug.

1. Pharm. Post 1905, No. 22.

2. Chem. and Drugg. 1905, 469.

Eine Mischung von Eisensalmiak und Acetanilid, welche *Ferrostyptin* bezeichnet war, roch nach A. Schneider<sup>1</sup> bittermandelähnlich und stechend sauer. Hieraus sowie aus einigen Reaktionen auf freie Salzsäure, auf Essigsäure und Ferroverbindungen schließt Verf., daß das im Ferrostyptin enthaltene Acetanilid in seine beiden Komponenten gespalten und außerdem das Anilin durch das Eisenchlorid wieder zu Nitrobenzol oxydiert wird.

*Darstellung von Dialkylmalonyl-p-phenetidin.* Durch Einwirkung von Dialkylmalonylchlorid auf Phenetidin entstehen dialkylierte Malonylphenetidine. Man läßt zu diesem Zwecke zu einer 2 Mol. entsprechenden Menge von p-Phenetidin, welches z. B. in Benzol gelöst sein kann, unter Kühlung die 1 Mol. entsprechende Menge Dialkylmalonylchlorid zutropfen. Nach kurzem Erhitzen wird der aus salzsaurem Phenetidin und Dialkylmalonylphenetidin bestehende Niederschlag abgesogen, mit warmem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure behandelt und das zurückbleibende Dialkylphenetidin durch Umkristallisieren gereinigt. Versuche haben ergeben, daß diese Dialkylmalonylderivate des Phenetidins neben der antipyretischen Wirkung auch eine schlaferzeugende Wirkung besitzen. D. R.-P. 165311. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin<sup>2</sup>.

*Darstellung von Acetylsalizylphenetidin.* Zur Darstellung des Acetylsalizylphenetidins läßt man eine Acetylsalizylsäureverbindung auf p-Phenetidin in Gegenwart von Xylol als Lösungsmittel einwirken. Man erhitzt das Gemisch, bis es sich löst, danach läßt man es kalt werden und scheidet die sich ergebenden Kristalle aus der Kondensationsflüssigkeit ab. Schließlich reinigt man das kristallinische Produkt. Amer. Pat. 778556. S. L. Summers, Philadelphia, Pa.<sup>3</sup>

*Diphenylamin als Reagens für Nitrite, Nitrate und Chlorate.* E. P. Alvarez<sup>4</sup> bereitete sich ein Reagens aus 0,1 g reinem kristallisiertem Diphenylamin, 0,1 g resublimiertem Resorcin und 10 ccm Schwefelsäure. Tropfte er 5–6 Tropfen dieser Lösung auf 0,001 g der Salze (Nitrite, Nitrate und Chlorate der Alkalien) in einer kleinen Porzellankapsel mit flachem Boden, so beobachtete er folgendes: Bei den Nitraten zeigte sich ein sehr permanentes Gelblichgrün, und nach dem Ausbreiten der Flüssigkeit in der Schale wurden die Ränder blau (besonders beim Darüberblasen). Auf Zugabe von Alkohol wurde eine orangegelbe Flüssigkeit erhalten. Nitrite ergaben ein tiefes Blauviolett, beim Bewegen der Flüssigkeit wurden die Ränder rot. Nach Zusatz von Alkohol entstand eine rote Flüssigkeit. Bei Chloraten war das so erhaltene Resultat nicht befriedigend, wurde aber das Resorcin durch ein gleiches Gewicht  $\beta$ -Naphthol (0,1 g) ersetzt, gemischt mit 0,01 g Diphenylamin und 10 ccm Schwefelsäure, so erhielt Verf. eine

1. Pharm. Centralh. 1905, 68.

2. Apoth.-Ztg. 1905, 1081.

3. Chem.-Ztg. 1905, 60.

4. Chem. News Vol. 91, 1905, 155; d.

Pharm. Ztg. 1905, 399.

mattgrüne Färbung, die nach einer gewissen Zeit in ein tiefes Grau, fast Schwarz überging. Durch Alkoholzusatz erhielt er eine graue oder schwärzliche Flüssigkeit. Um befriedigende Resultate zu erzielen, dürfen, da diese Reagentien äußerst empfindlich sind, besonders bei der Untersuchung von Chloraten und Nitriten, keine größeren Mengen Salz als 0,001 g genommen werden.

*Reaktionen zwischen Metallcyaniden und Phenylhydrazin.* Robert de Jersey Fleming Struthers<sup>1</sup> beobachtete, daß Phenylhydrazin beim Erhitzen mit Quecksilbercyanid aufbraust und reduziertes Quecksilber niederschlägt. Dieses könnte durch folgende einfache Gleichung ausgedrückt werden:  $\text{HgC}_2\text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2 - \text{Hg} + 2\text{HCN} + \text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$ , aber in Wirklichkeit ist die Reaktion durch Bildung eines Zwischenproduktes,  $\text{HgC}_2\text{N}_2\cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$ , kompliziert. Diese Substanz ist ein weißer, glänzender, kristallinischer Körper, schwer löslich in Wasser oder Alkohol; er schmilzt und zersetzt sich unter Aufbrausen bei etwa 110° nach der Gleichung:  $3(\text{HgC}_2\text{N}_2\cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2) = 3\text{Hg} + 6\text{HCN} + 4\text{N}_2 + 4\text{C}_6\text{H}_6 + \text{NH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$ . Mit Cuprocyanid erhitzt, braust Phenylhydrazin ebenfalls auf, die Reaktion ist aber verschieden von der bei der Quecksilberverbindung. Eine Zwischenverbindung,  $\text{CuCN}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$ , wurde zwar auch in Form von glänzenden Schuppen mit silberartig metallischem Glanz isoliert. Diese Substanz ändert aber rasch bei gewöhnlicher Temperatur die Farbe, entwickelt Stickstoff und nimmt zuletzt einen tief kupferartigen Schein an. Diese Gasentwicklung rührt von der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes her, und es zeigte sich, daß Cuprocyanid auf Phenylhydrazin eine katalytische Wirkung ausübt. Eine kleine Menge Cyanid genügt, unter geeigneten Temperaturbedingungen fast die theoretische Menge Stickstoff aus einem großen Überschuß Phenylhydrazin zu entwickeln.

*Zur Bestimmung des Stickstoffs in Hydrazonen und Osazonen nach der Methode von Kjeldahl* empfiehlt J. Milbauer<sup>2</sup> etwa 0,2 g Substanz in 50 ccm Wasser zu lösen, 3 g Zinkpulver und 50 ccm konz. Schwefelsäure hinzuzufügen und bis zur vollständigen Reduktion zu erhitzen. Nach Zusatz von einem Tropfen Quecksilber und 2 g Kaliumpersulfat wird dann in üblicher Weise der Bestimmung zu Ende geführt. Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate stimmten mit denen der Dumas-Methode sehr gut überein.

*Das Maretin, Carbamidometatolyldiazin* untersuchte F. Zernik<sup>3</sup> und empfiehlt für das Arzneibuch folgende Fassung: Ein weißes oder höchstens schwach gelbliches Pulver ohne Geruch und Geschmack. Schmp. 183—184°. Maretin löst sich in etwa 1000 Teilen kaltem und in etwa 50 Teilen siedendem Wasser, sowie in etwa 100 Teilen Weingeist, ist aber unlöslich in Äther. Die wässrige Lösung reagiert neutral. Die durch Schütteln von 0,1 g

1. Proc. Chem. Soc. Vol. 21, 1905, 95; d. Pharm. Ztg. 1905, 899.

2. Ztschr. f. Zuckerind. in Böhmen 28, 385.

3. Apoth.-Ztg. 1905, 74.

Maretin mit 20 ccm Wasser und nachfolgende Filtration hergestellte wässrige Lösung des Maretins scheidet beim Erwärmen mit Silbernitratlösung einen grauweißen Niederschlag oder einen glänzenden Silberspiegel ab. 0,1 g Maretin wird in einem Reagensglase vorsichtig über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, bis sich Gasbläschen entwickeln, sodann wird der Rückstand in 5 ccm Alkohol aufgenommen; die eine Hälfte dieser alkoholischen Lösung gibt auf Zusatz der gleichen Menge Natronlauge eine prächtige Rotfärbung; die andere Hälfte färbt sich auf Zusatz der gleichen Menge Quecksilberchloridlösung bei leichtem Erwärmen schön violettblau. Die mit Salpetersäure angesäuerte wässrige Lösung des Maretins soll sich weder mit Silbernitratlösung noch mit Baryumchloridlösung verändern. 0,1 g Maretin sollen beim Verbrennen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen. Vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren!

*Darstellung von m-Tolylsemikarbazid.* Das bisher unbekannte m-Tolylsemikarbazid besitzt wertvolle, therapeutisch wichtige Eigenschaften. Man kann diesen Körper in der Weise erhalten, daß man das Di-m-tolylkarbazid auf Harnstoff oder Ammoniak einwirken läßt. Beispielsweise werden 270 g des durch Einwirkung von m-Tolylhydrazin auf Diphenylkarbonat erhältlichen Di-m-tolylkarbazids (Schmp. 184°) mit 90 g Harnstoff gemischt, das so erhaltene Gemenge langsam auf 160° erhitzt und 2 Std. lang auf dieser Temperatur gehalten. Die Reaktion vollzieht sich nach der Gleichung:

$$\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \end{smallmatrix} + \text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix} = 2 \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2.$$

Die Schmelze wird in heißem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheidet sich ein dicker Kristallbrei aus, der, abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert, das m-Tolylsemikarbazid in reiner Form darstellt. D. R.-P. 160 471. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld<sup>1</sup>.

## II. Verbindungen mit mehreren Benzolkernen.

*Herstellung eines Desinfektionsmittels aus Chlornaphthalin und Seife.* Naphthalin wird so lange mit trockenem Chlorgas behandelt, bis die Gewichtszunahme 40–50 % beträgt. Das Produkt ist flüssig und kann von den darin aufgelösten Salzsäuregasen durch Schütteln mit stark verdünnter Lauge befreit werden. Das chlorierte Naphthalin löst man in einer durch Einwirkung von wässrigem Alkali erhältlichen Lösung von mit Chlor behandelter Ölsäure durch Erwärmen auf. Das Produkt ist klar wasserlöslich und von angenehmem fruchtartigem Geruch. D. R.-P. 163 663. L. Schwabe, Hamburg<sup>2</sup>.

*Darstellung von 1-Methyl-2-naphthol.* Versuche haben ergeben, daß man 2-Naphthol in 1-Methyl-2-naphthol umwandeln

1. Apoth.-Ztg. 1905, 396.

2. Ebenda 918.



kann, indem man das durch Kondensation von Formaldehyd mit 2-Naphthol erhaltliche Dinaphtholmethan einer Reduktion in alkalischer Lösung mit Zinkstaub unterwirft. Es findet eine Umwandlung im Sinne folgender Gleichung statt:  $\text{CH}_2(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})_2 = \text{CH}_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH} + \text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$ . Das bisher unbekannte 1-Methyl-2-naphthol soll als Ausgangsprodukt zur Darstellung anderer Verbindungen für koloristische, medizinische und kosmetische Zwecke dienen. Es ist in heißem Wasser löslich und kristallisiert in Nadeln, die bei  $112^\circ$  schmelzen. Es ist ferner löslich in Alkohol, Äther und Benzol. D. R.-P. No. 161450 von Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M.<sup>1</sup>

Zur Prüfung von Benzonaphthol empfiehlt Jorissen<sup>2</sup> folgende Prüfung, die zwar kein spezifisches Reagens auf  $\beta$ -Naphthol ist, es jedoch gestattet, in Mischungen bis mindestens 1%  $\beta$ -Naphthol zweifellos nachzuweisen: 0,02 g der Substanz werden in 2 ccm Eisessig gelöst und hierauf 1 bis 2 Tropfen einer 63%ig. Salpetersäure zugesetzt. Ist das Benzonaphthol rein, so färbt sich die Flüssigkeit nicht, sie nimmt dagegen eine sehr schöne gelbe Farbe an, wenn 1% oder mehr  $\beta$ -Naphthol zugegen ist. L. Rosenthaler<sup>3</sup> empfiehlt eine Methode, welche darauf beruht, daß  $\beta$ -Naphthol in verdünnter Natronlauge (Liquor Natr. caust. 1 T., Wasser 9 T.) löslich ist, nicht aber das Benzonaphthol. Schüttelt man das zu untersuchende Präparat einigemal mit der verdünnten Natronlauge und filtriert sofort, so wird man im Filtrat beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure keine Veränderung bemerken, wenn das Benzonaphthol frei von Naphthol war. War letzteres aber in einigermaßen erheblicher Menge zugegen, so wird sich ein Niederschlag oder eine Trübung bilden. Dies trat aber in einem 1% Naphthol enthaltenden Benzonaphthol nicht mehr ein, wohl aber zeigte die alkalische Lösung eine von dem  $\beta$ -Naphthol herführende bläuliche Fluoreszenz und noch deutlicher trat folgende Reaktion ein: Kochte man die alkalische Lösung mit Chloroform zusammen, so färbte sie sich grünlich.

Die Dunkelfärbung des Naphtholkamphers, der aus  $\beta$ -Naphthol dargestellt wurde, beruht nach Untersuchungen von Adrian und Trillat<sup>4</sup> auf einer durch den Luftsauerstoff bewirkten Oxydation des Naphthols zu Dinaphthylendioxyd ( $\text{C}_{10}\text{H}_6$ )<sub>2</sub>O. Da bei der Prüfung des rein dargestellten Dinaphthylendioxydes sich herausstellte, daß es durchaus nicht antiseptisch wirkt, so ist dunkel gefärbter Naphtholkampher von der medizinischen Verwendung auszuschließen. Natriumnaphtholat, als *Microcidin* eingeführt, soll einer ähnlichen Oxydation unter Dunkelfärbung unterliegen.

Verfahren zur Herstellung von o-Dioxyverbindungen mehrkerniger Kohlenwasserstoffe aus den entsprechenden o-Chinonen. D. R.-P. 151981; von F. Knesch in Berlin. Zu pharmazeu-

2. Pharm. Ztg. 1905, 618.

2. Journ. de Pharmaz. 1904, 172; d.

Pharm. Centralh. 1905, 449.

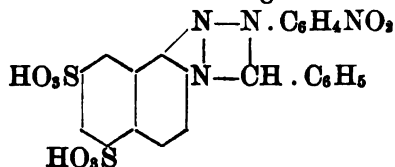
8. Pharm. Centralh. 1905, 489.

4. Ztschr.

d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1905, 878.

tischen Präparaten soll der Benzoësäureester des Phenanthrendiols verwendet werden. Dieser wird erhalten, indem man Phenanthrenchinon mit der 30fachen Menge in Wasser gelöstem Natriumbisulfit versetzt und in die kalte klare Lösung die 10fache Menge Zinkstaub allmählich einträgt. Nach einiger Zeit setzt sich ein Niederschlag ab, der in der Hauptsache aus Dioxypheanthren besteht und durch Digestion mit Essigsäure und Eingießen des Filtrates in Wasser gereinigt wird<sup>1</sup>.

*Ein neuer Indikator;* von James Royle Woods<sup>2</sup>. Bringt man 1 Mol. diazotierten p-Nitroanilins mit 1 Mol. 2, 5, 7-Amidonaphtholdisulfonsäure zusammen, und kocht man dann 23,0 g der entstehenden Verbindung mit 5,5 g Benzaldehyd, 100,0 g Salzsäure von 18° Bé. und 900 g Wasser 15 Minuten lang, so entsteht eine farblose Lösung, und beim Abkühlen derselben scheidet sich ein Körper von folgender Zusammensetzung aus:



Dieser Körper ist ein ausgezeichnete Indikator für die Acidi- und Alkalimetrie. Er ist empfindlicher als Phenolphthaleïn oder Methylorange. In Gegenwart von Säure ist er farblos, bei Anwesenheit von Alkali färbt er sich intensiv orange. Er kann auch zur maßanalytischen Bestimmung der Essigsäure verwendet werden und reagiert empfindlich auf Kohlensäure.

*Über die im Exodin (Schering) enthaltenen wirksamen ekktoprotischen Substanzen;* von Wilhelm Ebstein<sup>3</sup>. Verf. ist der Frage, welcher der im Exodin abführende Körper sei, auf experimentellem Wege näher getreten. Die erforderlichen Präparate wurden ihm von der Scheringschen Fabrik in analysenreiner Form zur Verfügung gestellt. Nach seinen Versuchen ist der Ruffigallussäurehexamethyläther in Gaben von 1 und 2 g ohne jede abführende Wirkung. Der Diacetyl-ruffigallussäuretetramethyläther wirkte in einzelnen Fällen abführend, in anderen nicht. Jedenfalls würde man von ihm erheblich größere Gaben brauchen müssen als vom Exodin (Schering). Der Acetyl-ruffigallussäurepentamethyläther hat dagegen eine entschieden abführende Wirkung, wie auch schon Zernik<sup>4</sup> feststellte, hat aber den Nachteil, daß er bei Personen, die an Konstipation leiden, gelegentlich stärkere kolikartige Schmerzen veranlaßt, während er bei Individuen, die normale Darmfunktion haben, lediglich breiige, schmerzlos erfolgende Ausleerungen herbeiführt. Dagegen ist das im Handel befindliche Exodin eine äußerst glückliche Mischung, der die Wirkung des reinen Diacetyl-ruffigallussäuretetramethyläthers durch eine angemessene Beimischung

1. Pharm.-Centr. 1905, 709. 2. Journ. Soc. Chem. Industry 1905, 1284. 3. Dtsch. med. Wchschr. 1905, 55. 4. Dies. Bericht 1904, 352.

des Acetylrufigallussäurepentamethyläthers verschärft, ohne daß die Leibesmerz machende Wirkung des letzteren dadurch entsteht. Das Exodin ist nach einer Mitteilung der Scheringschen Fabrik an den Verf. ein bei der Fabrikation direkt entstehendes Produkt von Rufigallussäureäthern, deren Trennung nicht allein chemisch schwierig, sondern auch insofern unrationell wäre, als dadurch das Präparat unmäßig verteuert werden würde.

*Über die Chrysophansäure;* von O. A. Oesterle<sup>1</sup>. Verf. studierte das chemische und physikalische Verhalten verschiedener Derivate der Chrysophansäure. Aus diesen Untersuchungen ergab sich, daß Hesse<sup>2</sup> recht hatte, wenn er den schwankenden Schmelzpunkt auf einen Gehalt an Chrysophansäuremethyläther zurückführte, da der Schmelzpunkt der Chrysophansäure durch Zusatz des Methyläther herabgesetzt wird. Ein Gemisch von etwa gleichen Teilen Chrysophansäure (Schmp. 196°) und Chrysophansäuredimethyläther (Schmp. 195°) schmilzt bei 163–164°; ein Gemisch von Chrysophansäure und dem Chrysophansäuremonomethyläther (Schmp. 204°) besitzt den Schmelzpunkt 165°. Ferner fand Verf. entgegen den Angaben von Hesse, daß methoxylhaltige Chrysophansäure vollständig löslich ist in Natronlauge. Bei der Methylierung der Chrysophansäure mit Dimethylsulfat erhielt Verf. noch einen langen haarfeinen, biegsamen, hellgelben Körper, welcher bei 224° schmolz, und bei der Prüfung nach Zeisel Werte ergab, welche auf das Vorhandensein von 3 Methoxylgruppen schließen lassen und es liegt nahe, die Substanz als Trimethyläther des Trioxymethylanthrachinons aufzufassen. Wenn sich diese Vermutung bestätigt, so müßte man annehmen, daß die Chrysophansäure, wenigstens diejenige aus Chrysarobin, von dem Mono- oder Dimethyläther dieser Substanz begleitet wird, und daß die Differenzen in den Schmelzpunkten auf diese Beimengungen zurückzuführen sind.

### 3. Heterocyklische Verbindungen.

*Zur Untersuchung des Urotropins;* von A. Wöhlk<sup>3</sup>. Verf. fand, daß ein Hexamethylentetramin, welches in Wasser gelöst mit Neßlers Reagens gekocht werden kann, ohne daß eine gelbbraune oder braune Farbe oder ein Niederschlag von Quecksilber auftritt, frei ist von Ammoniumsalzen, Amidon und Paraformaldehyd, Verunreinigungen des Urotropins, auf welche man in erster Linie zu achten hat.

*Darstellung von Ammoniumverbindungen des Hexamethylentetramins.* Es wurde gefunden, daß man durch die Einwirkung von Hexamethylentetramin auf Halogenalkylimide aromatischer Säuren, d. h. Säureimide, deren Imidwasserstoff durch die Gruppe  $C_2H_5-X$  (worin X ein Halogenatom bedeutet) ersetzt ist, wie z. B. Bromäthylphthalimid oder Bromäthylkarbonylsalizylimid, zu

1. Arch. der Pharmaz. 1905, 484.  
3. Ztschr. anal. Chem. 1905, 765.

2. Dies. Bericht 1899, 180.

neuen Ammoniumverbindungen gelangt. Sie sind wesentlich schwerer löslich als die entsprechenden Ammoniumverbindungen aus Halogenalkylen oder Halogenfettsäureestern mit Hexamethylentetramin. Infolgedessen sind sie befähigt, bei innerlicher Darreichung den Magen unzersetzt zu passieren und ihre desinfizierende Wirkung erst im Darm zu entfalten. D. R.-P. 164 510. Farbfabriken von Friedr. Bayer & Co., Elberfeld<sup>1</sup>.

*Citraminum oxyphenylicum*, ein weißes kristallinisches Präparat von angenehm säuerlichem Geschmack und kreosotartigem Geruch, welches von D. Theobald in den Handel gebracht wird, wurde von F. Zernik<sup>2</sup> untersucht. Hierbei ergab sich, daß das Präparat ein Gemisch darstellt aus gleichen Teilen Hetralin (Resorcino-Hexamethylentetramin) und Helmitol (anhydromethylenzitronensaurem Hexamethylentetramin).

Das Verhalten von Antipyrin, Pyramidon, Antifebrin und Exalgin gegen Neßlers Reagens haben N. Raikow und Chr. Kulumow<sup>3</sup> studiert und dabei gefunden, daß, wenn man Antipyrin in fester Form in Neßlersche Lösung einträgt, der Antipyrinkristall sich in eine auf der Oberfläche schwimmende ölige Flüssigkeit verwandelt, die alkalisch reagiert und sich in Wasser, Alkohol und Aceton klar löst. Die chemische Beschaffenheit dieses Öles konnte mit Bestimmtheit nicht festgestellt werden. Pyramidon, welches auf sein Verhalten gegen Quecksilbersalze bisher noch nicht untersucht wurde, erweicht und färbt sich gelb in Neßlerscher Lösung, scheidet aber kein öliges Produkt ab. Es bildet sich vielmehr eine Verbindung, die auch in gut kristallisierten, gelben Nadeln erhalten werden kann und wahrscheinlich der Zusammensetzung  $C_{15}H_{14}N_2O \cdot HgJ_2 \cdot JH$  entspricht. Es scheint sich also ein Hydrojodid des Pyramidonquecksilberjodids gebildet zu haben. Acetanilid wird bei gewöhnlicher Temperatur von Neßlers Reagens nicht angegriffen. Beim Erwärmen schmilzt es zu einem Öle, welches zu Boden sinkt und beim Erkalten kristallinisch erstarrt. Die weitere Untersuchung dieses Umsetzungsproduktes ergab, daß das Acetanilid nur teilweise mit der Neßlerschen Lösung reagiert unter Bildung einer unbeständigen Quecksilberjodidverbindung. Diese Tatsache stimmt mit der ziemlich indifferenten Natur des Acetanilides überein. Exalgin endlich, das Methylacetanilid, tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur mit der Neßlerschen Lösung in Reaktion. Es verwandelt sich in kurzer Zeit in ein schweres, gelbes Öl welches bei längerem Stehen sich grün färbt und mit wenig Wasser klar mischbar ist, durch viel Wasser aber dissoziiert wird, indem sich erst gelbes, dann rotes  $HgJ_2$  ausscheidet. Das Öl ist offenbar keine einheitliche Verbindung. Die in demselben enthaltene Doppelverbindung ist ähnlich den Antipyrin-Quecksilberjodiddoppelverbindungen zusammengesetzt.

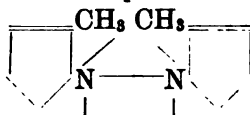
Eine Verbindung des Quecksilberoxyds mit Antipyrin haben

1. Apoth.-Ztg. 1905, 972.

2. Ebenda 74.

3. Öst. Chem.-Ztg. 1906, No. 19; d. Pharm. Ztg. 1905, 920.

Astre und Ville<sup>1</sup> beschrieben. Wegen der besonderen Eigenschaften der Verbindung vermuten Verff., daß zunächst  $\text{HgO}_2\text{H}_2$  mit dem Antipyrin in Verbindung tritt, und daß die Konstitution des Körpers analog der von ihnen früher beschriebenen Halogenverbindungen folgender Formel entspricht:



Diese Quecksilberverbindung des Antipyrins gibt mit Salzsäure zwei wohldefinierte, kristallisierte Körper: der eine schließt 3, der andere 4 Mol. Salzsäure ein.

*Ermittlung eines Gemisches von Antipyrin und Pyramidon;* von Paul Bourcet<sup>1</sup>. Zum Nachweis einer Verfälschung des Pyramidons mit Antipyrin löst man 1–2 cg der fraglichen Substanz in 4–5 ccm kalten Wassers, versetzt die Lösung nacheinander mit je 2 Tropfen konz. Schwefelsäure und gesättigter Natriumnitritlösung und schüttelt um. Bei Abwesenheit von Antipyrin entsteht augenblicklich eine intensiv blauviolette Färbung, die, vor allem, wenn das Nitrit im Überschuß vorhanden ist, rasch verschwindet. Enthält das Pyramidon dagegen Antipyrin, so wird die Flüssigkeit nicht farblos, sondern die anfängliche blauviolette Färbung geht beim Schütteln, vor allem auf Zusatz einer neuen Nitritmenge, langsam in eine sehr beständige grünblaue Färbung über, deren Stärke von der Größe des Antipyringehaltes abhängt. Mit Sicherheit läßt sich auf diese Weise noch ein Gehalt von 2 % Antipyrin nachweisen. — Unter bestimmten Versuchsbedingungen kann die Schwerlöslichkeit des Nitrosoantipyrins eine Methode zur annähernden gewichtsanalytischen Bestimmung des Antipyrins abgeben.

*Zur Prüfung des Pyramidons;* von G. Patein<sup>2</sup>. Bringt man in ein Reagensglas 1,0 g Pyramidon, in ein anderes ein Gemisch aus 0,8 g Pyramidon und 0,2 g Antipyrin, fügt weiter je 5 ccm Wasser, 5 ccm Salzsäure und 2 ccm 40 %iger Formaldehydlösung hinzu, läßt die Mischungen wohlverschlossen vier Tage lang stehen und versetzt dann jede mit 10 ccm Wasser und weiter mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion, so beobachtet man, daß die reines Pyramidon enthaltende Mischung völlig klar bleibt, während die antipyrinhaltige einen kristallinischen Niederschlag ausscheidet. Derselbe besteht aus Diantipyrinmethan vom Schmp. 177–179°. Schüttelt man die von dem Niederschlage getrennte Flüssigkeit in einem Scheidetrichter mit Chloroform aus, so hinterläßt dieses nach dem Verdunsten die Gesamtmenge des Pyramidons, dessen Schmelzpunkt bei 104–106° liegt. Hiernach läßt sich der Antipyringehalt eines verfälschten Pyramidons annähernd quantitativ bestimmen, auch werden bei diesem Verfahren etwaige andere fremde Zusätze zum Vorschein kommen. Zur Beschleunigung der Abscheidung

1. Chem.-Ztg. 1905, 842.  
33, 572–73.

2. Bull. de la Soc. chim. de Paris (3),  
3. Journ. Pharm. et Chim. 1905, 5.

der Antipyrin-Formaldehydverbindung kann man die Mischung, statt sie vier Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen, vier Stunden lang im Wasserbade bei 100° im offenen Reagensglase erwärmen. Da das Antipyrin, wenn es zur Verfälschung des Pyramidons dienen soll, doch jedenfalls nicht nur in Spuren Anwendung finden wird, so dürfte das angegebene Verfahren für praktische Zwecke wohl ausreichen.

*Über die Bestimmung des Pyramidons;* von A. Astruc und G. Péguier<sup>1</sup>. Pikrinsäure gibt mit Antipyrin, Pyramidon u. ä. Niederschläge von unlöslichen Pikraten, eine Reaktion, welche Lemaire<sup>2</sup> zur maßanalytischen Bestimmung des Antipyrins benutzt. Verff. wenden die gleiche Methode zur Bestimmung des Pyramidons an und verfahren hierbei in folgender Weise: 0,231 g Pyramidon (das Molekulargewicht des reinen Pyramidons beträgt 231) werden in 10 ccm Wasser gelöst und mit 40 ccm  $\frac{1}{20}$  N-Pikrinsäurelösung (11,45 g Pikrinsäure auf 1 l) versetzt; nachdem man das Gemisch einige Minuten lang geschüttelt hat, filtriert man ab, bringt 25 ccm des Filtrats in ein Kölbchen, setzt 4–5 Tropfen alkoholischer Phenolphthaleinlösung hinzu und titriert den Überschuß an Pikrinsäure mit  $\frac{1}{10}$  N-Lauge zurück. Bezeichnet man die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Alkalilauge mit n, die Menge des in 100 Teilen der zu untersuchenden Probe enthaltenen reinen Pyramidons mit x, so berechnet sich der Pyramidongehalt leicht nach der Formel:  $x = (40 - 4n) \times 5$ .

*Bestimmung von Pyramidon und Antipyrin in einem Gemisch beider Körper;* von Gaston Péguier<sup>3</sup>. Vorstehende Methode ist auch in einer gewissen Modifikation anwendbar zur Bestimmung von Antipyrin und Pyramidon in Gemischen. Pyramidon verhält sich Helianthin gegenüber wie eine einsäurige Base, während Antipyrin mit Helianthin keinerlei Reaktion zeigt. Auf Grund dieser Beobachtung verfährt Verf. nun folgendermaßen: Man bestimmt zunächst die Gesamtmenge an Antipyrin und Pyramidon nach dem Verfahren von Astruc und Péguier und notiert den ermittelten Prozentgehalt als P. — Nun löst man weitere 0,231 g der zu untersuchenden Probe in 10 ccm Wasser, fügt 2 Tropfen Helianthinlösung hinzu und neutralisiert vorsichtig mit Oxalsäurelösung oder verdünnter Schwefelsäure (bis die Mischung nelkenrot erscheint). Man setzt dann sofort 40 ccm  $\frac{1}{20}$  N-Pikrinsäurelösung hinzu und titriert unter Anwendung von Phenolphthalein den Überschuß mit  $\frac{1}{10}$  N-Lauge zurück. Man erhält so als zweites Resultat  $P' < P$ . — Bezeichnet man durch Q und Q' die resp. Mengen Pyramidon und Antipyrin in 100,0 g der Probe, so ist  $P - P' = Q$ ,  $Q - P = Q'$ .

*Quecksilberchloridverbindungen des Pyramidons;* von Ch.astre und G. Bécamel<sup>4</sup>. Eine Lösung von 54 g Pyramidon in 500 ccm Wasser scheidet auf Zusatz einer Lösung von 27 g Quecksilber-

1. Répert. de Pharm. 1905, 149.

2. Dies. Bericht 1904, 353

3. Répert. de Pharm. 1905, 339.  
Paris (3), 33, 1064.

4. Bull. de la Soc. chim. de

chlorid und 40 g Natriumchlorid in 500 ccm Wasser einen Niederschlag von der Zusammensetzung  $C_{13}H_{17}ON_3 \cdot HgCl_2$  ab, der bei 157—158° schmilzt und in Alkohol, Äther, Aceton und Wasser, in letzterem mit saurer Reaktion, löslich ist. Wird die Quecksilberchloridlösung zuvor mit 50 ccm Salzsäure angesäuert, so scheidet sich ein Chlorhydrat der obigen Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{13}H_{17}ON_3 \cdot HgCl_2 \cdot HCl$  ab, welches bei 197—198° schmilzt, in Alkohol und Äther wenig, in Aceton und Wasser leichter löslich ist.

*Trigemin*, eine Verbindung des Pyramidons mit Butylchloralhydrat zieht, wie B. Müller<sup>1</sup> mitteilte, beim Liegen an der Luft leicht Feuchtigkeit an und färbt sich dann gelb bis bräunlich. Derartig gefärbtes Trigemin soll starke Magenschmerzen verursachen.

*Darstellung, Eigenschaften und Prüfung des reinen Pyridins* behandelte eine Arbeit von E. Barthe<sup>2</sup>, in welcher zunächst nachgewiesen wird, daß das Pyridin des Handels außer höheren Homologen auch Ammoniak enthält, welches durch fraktionierte Destillation, sowie durch Natriumhypobromit nicht zu entfernen ist. Dagegen läßt sich das Pyridin vom beigemengten Ammoniak reinigen, wenn man ein Gemisch von 20 ccm Pyridin und 0,5 ccm Wasser mehrmals in der Kälte mit Magnesiumphosphatkristallen (aus 2 T.  $MgSO_4$  und 3 T.  $Na_2HPO_4$ ) schüttelt, die Flüssigkeit sodann abfiltriert und rektifiziert. Reines Pyridin, Kp. 116—118°, bläut Lackmus entgegen den Angaben der Lehrbücher nicht, sondern bewirkt nur eine unbestimmte, weinrote Färbung. Tritt Blaufärbung des Lackmus ein, so ist eine fremde Base, höchstwahrscheinlich  $NH_3$ , zugegen. Man kann daher in Gegenwart von Lackmustinktur den Ammoniakgehalt eines Pyridins bestimmen. Verbraucht z. B. eine Lösung von 1 g Pyridin in 40 ccm  $\frac{1}{10}$  N-Schwefelsäure in Gegenwart von Lackmus nur 28 ccm  $\frac{1}{10}$  N-Lauge bis zur Bläuung, so enthält das Pyridin  $(40-28) \times 0,0017 \times 100 = 2,04\%$  Ammoniak. Die Magnesiumphosphatkristalle entziehen beim Schütteln mit Ammoniak- oder Aminlösung diesen das Ammoniak bzw. Amin unter Bildung von Ammonium- bzw. Aminomagnesiumphosphat.

*Piperazinglyzerophosphate* erhält man nach Astruc<sup>3</sup> durch Eindampfen der wässerigen Lösungen der Komponenten auf dem Wasserbade. 2 Mol. Glycerinphosphorsäure und 1 Mol. Piperazin liefern das saure Glycerophosphat der Formel  $[(OH)_2PO \cdot OC_2H_5(OH)_2]_2 \cdot C_4H_{10}N_2$ , eine sirupartige Flüssigkeit, die über Schwefelsäure langsam trocknet. Das Salz ist in allen Verhältnissen in Wasser, wenn auch langsam, löslich. Die wässerige Lösung reagiert gegen Helianthin neutral, gegen Phenolphthalein sauer. Das neutrale Piperazinglyzerophosphat der Formel  $(OH)_2C_2H_5O \cdot PO(OH)_2 \cdot C_4H_{10}N_2$  erhält man aus äquimolekularen Mengen der Komponenten. Man dampft entweder zur Trockne

1. d. Pharm. Ztg. 1905, 179. 2. Bullet. de la Soc. chim. de Paris (3), 38, 659. 3. Compt. rend. 140, 727; d. Chem. Centralbl. 1905, I, 1168.

ein oder fällt die konzentrierte wässrige Lösung durch Alkohol oder mischt die alkoholischen Lösungen der Komponenten. Es bildet ein weißes Pulver oder blättrige Kristalle, die bei 155° unter Zersetzung schmelzen, in allen Verhältnissen in Wasser löslich sind, unlöslich in absolutem Alkohol. Gegen Phenolphthalein reagiert das Salz sauer, gegen Methylorange alkalisch.

Das *Monomethylarsinat des Piperazins* erhielt Astruc<sup>1</sup>, indem er in der Kälte 1 Mol. Piperazin in 90 %ig. Alkohol löste und diese Lösung mit einer warm bereiteten Lösung aus 2 Mol. Monomethylarsinsäure in 90 %ig. Weingeist mischte. Der aus der Mischung erhaltene trockene Körper kristallisiert in schönen weißen Kristallen, die in der gleichen Menge kalten Wassers löslich sind, weniger leicht in konzentriertem Alkohol. Die Zusammensetzung des Präparates entspricht der Formel:  $[\text{AsO}(\text{OH})_2\text{CH}_3]_2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . In wässriger Lösung reagiert es sauer gegen Phenolphthalein und basisch gegen Helianthin. Eine Arsenreaktion gibt es nur nach Umwandlung in das Arsenat.

*Über chemische und physikalische Eigenschaften des Vioforms*; von J. Thomann<sup>2</sup>. Vioform ändert unter dem Einflusse des direkten Sonnenlichts und beim längeren Aufbewahren in feuchter Luft seine Farbe, ohne dabei Zersetzung zu erleiden, desgleichen ballt es in der feuchten Luft etwas zusammen. Die Sterilisation durch trockene heiße Luft erträgt es nicht gut; schon bald über 100° C. verliert es wesentlich an Gewicht, sintert beim längeren Erhitzen auf 140° C. zusammen; steigt die Temperatur bis auf 160° C. und höher, so beginnt es zu schmelzen, eventuell Jod abzuspalten. Mit Wasserdampf können Vioformverbandstoffe in befriedigender Weise sterilisiert werden, selbst bei Anwendung gespannter Dämpfe und Temperaturen von 110–120° C. Gegenüber Lösungsmitteln verhält sich Vioform ziemlich indifferent, am besten löst es sich: in kochendem Essigäther ca. 5 %, in kochendem Eisessig ca. 7 %, in kochendem Chloroform ca. 4 %. Durch Kochsalz-, Borax- und schwache Sodalösungen wird es selbst beim Kochen nicht zersetzt. Weiter hat Verf. die Angaben von Fresenius und Grünhut<sup>3</sup> nachgeprüft. Hiernach wird die Reinheit und Identität des Vioforms durch eine Gesamthalogenbestimmung erwiesen in folgender Weise: 0,4 g der Substanz werden mit der vierzigfachen Menge eines Gemisches von 1 Teil Natriumkarbonat und 2 Teilen Kaliumkarbonat im Porzellantiiegel geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst, mit 20 ccm 1/4 N-Silbernitratlösung versetzt und mit Salpetersäure angesäuert. Nach Verjagen der etwa gebildeten salpetrigen Säure durch Erwärmen auf dem Wasserbade wird das überschüssige Silbernitrat mit Rhodanammonium zurücktitriert (Eisenalaun als Indikator) und die verbrauchte Silbermenge berechnet. Die Theorie fordert 70,69 % Silber. Nach den Erfahrungen des Verf. ist es notwendig, das Vioform vorher 24

1. Chem.-Ztg. 1905, 842.  
1905, 361.

2. Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm.

3. Zeitschr. f. analyt. Chem. 1905, 25.



Stunden lang über Schwefelsäure zu trocknen, auch genügt es, zur Ersparung von Zeit und Kosten statt 0,4 g Vioform 0,2 g und dementsprechend die Hälfte der angegebenen Menge Natrium- und Kaliumkarbonat anzuwenden. Zur Bestimmung des Vioforms in Vioformgaze empfiehlt Verf. 3,0—4,0 g der vorher über Schwefelsäure getrockneten Gaze im Soxhletschen Apparat mit alkoholischer  $\frac{1}{2}$  N-Kalilauge völlig zu bedecken und dann unter Anwendung von 50 ccm Alkohol in dem Apparat 5—6 Stunden lang zu extrahieren, den Auszug mit der fünffachen Menge zu verdünnen, einen aliquoten Teil davon mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,21) zu neutralisieren, das ausgeschiedene Vioform auf einem gewogenen Filter zu sammeln, bei 100° C. zu trocknen, zu wägen und auf die Gesamtmenge zu berechnen. Eventuell kann in dem Vioform noch die Halogenmenge, wie oben angegeben, bestimmt werden. — Wenn die Dosierung nicht in Prozenten des Verbandmaterials angegeben, sondern auf das Gewicht des zu seiner Herstellung verwendeten Stoffes bezogen werden soll, so braucht man nur die Gaze nach beendigter Extraktion aus dem Extraktor zu nehmen und nach einander mit Wasser, stark verdünnter Salzsäure, abermals Wasser, Alkohol und Äther auszutrocknen bzw. auszuwaschen, bei 100° C. zu trocknen und zu wägen.

*Darstellung von Chinazolinderivaten.* Es wurde gefunden, daß die bisher nicht bekannten Salze der quaternären Chinazoliniumbasen sehr beständig sind, leicht in reinem Zustande erhalten werden können und bemerkenswerte therapeutische Wirkungen zeigen. Man erhält sie, indem man Alkylverbindungen an Chinazolin addiert. Aus den entstandenen Additionsprodukten kann man auch die Salze durch Umsetzung bilden. Beispielsweise werden Chinazolin und Jodmethyl durch Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur oder schneller durch Erwärmen miteinander vereinigt, und das entstandene Jodmethyolat vom Schmp. 127° wird in wässriger Lösung mit Kalilauge versetzt, wobei sich nach kurzer Zeit ein Kristallpulver abscheidet, welches die Formel  $C_9H_{10}N_2O$  besitzt, also entsprechend der Gleichung  $C_8H_6N_2 \cdot CH_3J + KOH = C_9H_{10}N_2O + KJ$  gebildet ist. Der Körper schmilzt bei 165°, ist schwer löslich in Wasser, erteilt diesem alkalische Reaktion und bildet wohlcharakterisierte Salze, die man durch Neutralisation mit der betreffenden Säure erhält. Die Chlorverbindung wird durch Lösen der Oxybase in warmer konzentrierter Salzsäure erhalten; sie schmilzt bei 171—172°. D. R.-P. 161 401. Dr. S. Gabriel und Dr. J. Colmann, Berlin<sup>1</sup>.

#### 4. Ätherische Öle und Riechstoffe.

*Auf eine neue Klasse von Riechstoffen*, nämlich der höheren Homologen des Methylphenylisoxazols machte Carl Goldschmidt\* aufmerksam.

1. Apoth.-Ztg. 1905, 539.

2. Pharm. Centralh. 1905, 866.

Über Farbenreaktionen ätherischer Öle mit Hilfe der Vanillinsalzsäurereaktion; von L. Rosenthaler<sup>1</sup>. Verf. beobachtete, daß die von C. Hartwich und Winckel<sup>2</sup> beschriebenen Reaktionen der Phenole und Gerbstoffe mit Vanillinsalzsäure auch von einigen wichtigen Ketonen gegeben wurden, und daß viele ätherische Öle infolge ihres Gehaltes an Ketonen und Phenolen analoge Reaktionen gaben. Verf. stellte die Reaktionen einer Reihe von ätherischen Ölen mit Vanillinsalzsäure fest und zwar stellte er die Reaktionen folgendermaßen an: Von den flüssigen Ölen wurden ein bis zwei Tropfen, von den kristallisierten ein kleines Kriställchen zu einer 1 %igen Lösung von Vanillin in Salzsäure hinzugefügt. Das Gemenge wurde zunächst eine Viertelstunde bei gewöhnlicher Temperatur belassen, wobei bei den einzelnen Ölen die unter a aufgeführten Farbenveränderungen auftraten. Nach Ablauf dieser Zeit wurde das Gemisch zum Sieden erhitzt, wobei die unter b angeführten Farbenveränderungen eintraten, schließlich schüttelte Verf. nach dem Erkalten das Gemisch mit Äther aus, wobei letzterer wie unter c. angegeben gefärbt wurde. — *Kalmusöl*: a. allmählich grün, b. schmutzig violett, c. violett; *Eukalyptusöl*: a. allmählich sehr schwach blau, b. grün, dann blaugrün, c. blaugrün; *Nelkenöl*: b. vorübergehend schwach violett, später grünlich, c. grünlich; *Pomeranzenschalenöl*: a. sofort gelbgrün, später hellgrün, b. vorübergehend violett und braun, dann grün, c. dunkelgrün; *Bergamottöl*: a. sofort gelb, später hellgrün, b. vorübergehend braun und violett, zuletzt grün, c. dunkelgrün; *Orangenblütenöl*: a. sofort gelb, später gelbbraun, b. vorübergehend braun und violett, zuletzt grün, c. dunkelgrün; *Zitronenöl*: a. allmählich grün, b. vorübergehend braun und violett, zuletzt grün, c. blaugrün; *Ceylon-Zimtöl*: b. gelbgrün, c. schwach gelbgrün; *Chinesisches Zimtöl*: c. schwach violett; *Rosmarinöl*: a. allmählich schwach violett, wieder verschwindend, b. grün, dann blaugrün, c. blaugrün; *Majoranöl*: a. allmählich schwach rötlich, wieder verschwindend, b. grünlich, c. dunkelgrün; *Salbeiöl*: a. allmählich sehr schwach rosarot, wieder verschwindend, b. violett, dann grünlich, c. blaugrün; *Lavendelöl*: a. allmählich grünlich, dann blaugrün, b. violett, dann grün, c. dunkelgrün; *Melissenöl*: a. erst violett und blau, später grün, c. grün; *Thymianöl*: a. allmählich schwach rotviolett, b. violett, dann grün, c. grün; *Pfefferminzöl*: sofort rötlich (Öl schön violett), b. braunrot (Öl rotviolett), c. rotviolett; *Krauseminzöl*: a. allmählich schwach rotviolett (Öl schön rotviolett), b. schmutzig violett (Öl rotviolett), c. sehr schwach violett; *Fenchelöl*: b. grün, c. blaugrün; *Kümmelöl*: b. vorübergehend violett, dann grün, c. grün; *Korianderöl*: a. allmählich gelblich, b. rotviolett, dann grün, c. dunkelgrün; *Sternanisöl*: b. schmutzig violett, dann grün, c. grün; *rektif. Terpentinöl*: a. sehr schwach rosarot, wieder verschwindend, b. grün, c. dunkelgrün; *Wachholderöl*: a. allmählich rotviolett bis violett, b. grünlich, dann blaugrün, c. blaugrün; *Rosenöl*: a. blau, dann

1. Zeitschr. f. anal. Chem. 1905, 292.

2. Arch. d. Pharm. 1904, 462.

blaugrün, b. rotviolett, dann grünlich, c. dunkelgrün; *Geraniumöl*: a. allmählich grün, b. rotviolett, dann grünlich, c. dunkelgrün; *Zitronellöl*: a. über rosarot und schmutzigviolett nach grün, b. rotviolett, dann grün, c. dunkelgrün; *Gurjunbalsam*: a. sofort purpurrot, dann violett, b. violett, c. violett; *Kopaivabalsam*: a. allmählich schwach violett, b. violett, c. schwach violett; *Kajeputöl*: a. allmählich schwach blau, wieder verschwindend, b. blaugrün, c. blau; *Sandelholzöl*: a. allmählich schwach rosarot, b. violett, dann grünlich, c. schwach braungrün. Diese Reaktionen können einerseits als Identitätsreaktionen verwendet werden, andererseits kann man mit ihnen manche Verfälschungen aufdecken.

*Darstellung von Bornylendiamin.* Unterwirft man das Oxim des Amino-, Isonitroso- oder Isonitrokampfers der Einwirkung der zur Reduktion von Oximen geeigneten Reduktionsmittel, wie Natrium, Alkohol, Natriumamalgam, elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff, so werden die genannten Verbindungen in das Bornylendiamin (Kamphandiamin) übergeführt. Man erhält die Diaminbase als wachsartige Masse, die unter Atmosphärendruck bei 246° siedet und sich leicht in Wasser löst. Zur näheren Charakterisierung der Base kann das bei 246° schmelzende Diacetbornylendiamin dienen, das auch in einer zweiten, bei 253° schmelzenden stereoisomeren Form auftritt. Das Bornylendiamin besitzt bei völliger Ungiftigkeit eine stark antiseptische Wirkung und soll deshalb als pharmazeutisches Mittel Verwendung finden. D. R.-P. 160103. Dr. P. Duden, Höchst a. M.<sup>1</sup>

*Über die Anlagerungsfähigkeit der doppelten Bindung des Iso-safrols*; von Schimmel & Co.<sup>2</sup>

*Darstellung von Kampfen unter Verwendung von Nikotin.* Die Umwandlung von Terpentinchlorhydrat in Kampfen ist bisher nicht genügend gelungen. Zu den geeignetsten Körpern, welche Terpentinchlorhydrat zu spalten vermögen, gehört Nikotin, das flüssig, in Alkohol und Wasser leicht löslich ist und sehr hohen Siedepunkt und Unveränderlichkeit in Gegenwart von Wasser aufweist. Zur Umwandlung des Terpentinchlorhydrats in Kampfen wird ersteres mit einer etwas größeren Menge Nikotin, als zur Bindung der frei werdenden Salzsäure nötig ist und dem gleichen Gewichte Alkohol 15 Stunden lang auf 210° erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols gibt man wenig Wasser zwecks Auflösung des leicht löslichen Nikotinchlorhydrates hinzu und reinigt das zurückbleibende Kampfen durch Destillation im Dampfstrom. Nikotinchlorhydrat wird in bekannter Weise wieder auf Nikotin verarbeitet. — Franz. Pat. 349815. Société générale pour la fabrication des mat. plast.<sup>3</sup>

*Herstellung von künstlichem Kampfer*; von J. C. Richardson<sup>4</sup>. Bornylchlorid (C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>Cl), Alkohol, Wasser, Ätznatron und Natriumformiat werden der Reihe nach mit einander in moleku-

1. Apoth.-Ztg 1905, 462.  
1905. 45.

2. Schimmel & Co. Frühjahrsbericht  
3. Chem.-Ztg. 1905, 792.

4. Pharm. Journ. 1905, 205.

larem Verhältnis gemischt und 10 Stunden lang bei einer Temperatur von  $120^{\circ}\text{C}$ . erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Alkohol abdestilliert, dann wird der Rückstand angesäuert und »alles Flüchtige« abdestilliert. Das Destillat aus Borneol (oder Isoborneol) bestehend, wird in Benzol gelöst und mit Kaliumpermanganat behandelt:  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} + \text{O} = \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ . Der gebildete Kampfer wird dann durch Sublimieren und Umkristallisieren gereinigt. — Das Verfahren ist in England zum Patent angemeldet.

*Darstellung von Kampfer.* Der Kampfer wird nach dieser Erfindung durch Oxydation von Isobornylestern erhalten. Die Verwendung dieser Ester an Stelle von Isoborneol bietet den Vorteil, daß man die bei der Darstellung des Isoborneols aus Kampfen entstehenden Borneolester, z. B. das Isobornylacetat, nicht erst dem Verseifungsprozeß zu unterwerfen braucht. Als Oxydationsmittel eignen sich Chromsäure, Salpetersäure, Permanganat, Braunstein und Schwefelsäure, die Carosche Säure, wobei man entweder in Lösung oder in Suspension arbeiten kann. Beispielsweise werden 127 Gew.-T. Isobornylacetat in 2000 Gew.-T. Eisessig oder einer anderen durch Oxydationsmittel nicht angreifbaren Säure gelöst und mit 78 Gew.-T. Chromsäure oxydiert. Nach beendeter Reaktion wird der Überschuß des Lösungsmittels abdestilliert, der Rückstand mit Wasser ausgewaschen und in der üblichen Weise gereinigt. D. R.-P. 158717. Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering, Berlin<sup>1</sup>.

*Darstellung von Kampfer aus Isoborneol.* Bekanntlich wird Isoborneol durch gewisse Oxydationsmittel (Chromsäure und Permanganat) in Kampfer übergeführt. Es wurde nun gefunden, daß die Oxydation auch durch Sauerstoff oder Luft mit oder ohne Benutzung von Kontaksubstanzen bewirkt werden kann. Andere Ketone oder Aldehyde treten nicht auf. Es werden nur geringe Mengen von Kohlensäure gebildet, etwa 1% des Ausgangsmaterials entsprechend. Das Verfahren ist erheblich billiger als das bisherige. D. R.-P. No. 161523. Chem. Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering, Berlin<sup>2</sup>.

*Synthetische Darstellung von Kampfer;* von Aug. Béhal, P. Magnier und Ch. Tissier<sup>3</sup>. Erhitzt man Pinenchlorhydrat mit Bleiacetat in essigsaurer Lösung, so kann man je nach der Arbeitsweise Kampfen- oder Bornyl- bzw. Isobornylacetat erhalten. Für Darstellung des Kampfens z. B. wählt man die Mengenverhältnisse: Pinenchlorhydrat 1,275 g, Eisessig 5 g, trockenes Bleiacetat 3,2 g, und erhitzt 24—30 Stunden zum Sieden. Nach Abgießen vom Niederschlage und Abdestillieren des Eisessigs erhält man nach der Neutralisation mit Kalk Kampfen; als Nebenprodukt wird wenig Bornyl- und Isobornylacetat erhalten. Die Reaktion kann auch im Autoklaven bei  $130\text{--}150^{\circ}$  vorgenommen werden. Bei Steigerung der Temperatur vermindert sich die Ausbeute an

1. Apoth.-Ztg. 1905, 211.  
1906, 792.

2. Ebenda 1905, 567.

3. Chem.-Ztg.

**Kampfen.** Das Kampfen kann direkt zu Kampfer oxydiert werden. Die Acetate werden verseift, und die nach den verschiedensten Verfahren oxydierten Borneole liefern ebenfalls Kampfer. Vom *l*-Pinen ausgehend erhält man linksdrehenden, vom *d*-Pinen rechtsdrehenden Kampfer. — Franz. Pat. 349896.

*Darstellung von Kampfer aus Isoborneol.* Die Oxydation des Isoborneols in saurer Lösung verläuft schlecht, besser die Oxydation desselben in alkalischer Lösung mittels Permanganaten. Mit sehr gutem Erfolge läßt sich wässrige Chlorlösung als Oxydationsmittel verwenden; sofern hierbei sehr gut gerührt wird, findet, so lange noch Isoborneol vorhanden ist, keinerlei Oxydation des schon gebildeten Kampfers statt und bei Vermeidung eines Überschusses an Chlor wird vollständig reiner, von Nebenprodukten freier Kampfer erhalten. Das Isoborneol kann bei diesem Prozesse in feine Pulverform oder auch als Lösung, z. B. in Benzol Verwendung finden. Franz. Patent 352888. C. F. Boehringer & Söhne<sup>1</sup>.

*Herstellung von Kampfer aus Isoborneol.* Anstatt, wie im Hauptpatente 352888 (s. oben) angegeben wurde, Isoborneol durch Oxydation mittels Chlor bei Gegenwart von Wasser in Kampfer überzuführen, kann nach vorliegendem Verfahren auch unter Ausschluß von Wasser gearbeitet werden, indem man einfach gasförmiges Chlor auf fein verteiltes Isoborneol, z. B. durch Lösung von Chloroform, einwirken läßt; zweckmäßig wird das Chlor mit einem anderen, indifferenten Gas vermischt, ferner unter Kühlung und guter Durcharbeitung der Masse gearbeitet. 1. Zus. vom 1. April 1905 zum franz. Pat. 352888. C. F. Boehringer & Söhne<sup>2</sup>.

*Bornylester und Darstellung von Kampfer u. s. w.* Die Herstellung von Borneol und Kampfer geschieht derart, daß man zuerst aromatische Monoxykarbonsäuren mit Terpenen erhitzt, danach die so erhaltenen Bornyl- und Isobornylester der aromatischen Monoxykarbonsäuren durch Erhitzen mit wässrigen Ätzalkalilösungen aufspaltet und schließlich die so gewonnenen Borneole mit Oxydationsmitteln in Kampfer umsetzt. Die Bornylester der aromatischen Monoxykarbonsäuren haben die Formel  $C_{10}H_{17}OCO-R-OH$ , worin R einen aromatischen Kern bedeutet. Die Bornylester zeichnen sich durch folgende Eigenschaften aus: Sie sind ölige Substanzen, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter löslich in Benzol, Äther, Chloroform, Olivenöl; sie haben einen schwachen Geruch und Geschmack; sie zersetzen sich zum Teil beim Destillieren; sie geben auf Zusatz von kalter Ätzalkalilauge Alkalisalze, wobei der Hydroxylwasserstoff in obestehender Formel durch das Alkalimetall ersetzt wird. Durch heiße Ätzalkalilauge werden die Ester in Borneol und eine aromatische Monoxykarbonsäure gespalten. Amer. Pat. 779377. B. R. Seifert, C. Philipp, übertragen auf die Chemische Fabrik von Heyden Aktiengesellschaft, Radebeul<sup>3</sup>.

1. Chem.-Ztg. 1905, 962.  
1905, 106.

2. Apoth.-Ztg 1905, 811.

3. Ebenda

*Reinigung von Kampfer.* Sowohl der natürliche als der künstliche, aus Borneol oder Isoborneol dargestellte Kampfer enthält Verunreinigungen, welche vom Kampfer durch Destillation, Umkristallisieren und dergl. nur schwer getrennt werden können. Zur Entfernung dieser Verunreinigungen wird nach vorliegender Erfindung der Kampfer in Schwefelsäure gelöst, die Lösung zur Zersetzung der Verunreinigungen schwach erwärmt, die Verunreinigungen oder deren Zersetzungsprodukte durch Dekantieren, Filtrieren, Ausschütteln u. s. w. entfernt, und aus der schwefelsauren Lösung der Kampfer durch Verdünnen mit Wasser oder durch Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln gewonnen. Das Verfahren beruht darauf, daß die Beimengungen des Kampfers (Borneol, Isoborneol, Pinen, Kampfen, Terpenketone u. s. w.) in Schwefelsäure gar nicht oder nur wenig löslich sind. Beim Erwärmen werden die ersteren beiden Körper in Kohlenwasserstoffe und Wasser, die letzteren in Polymerisationsprodukte übergeführt. D.R.-P. 164507. Dr. A. Hesse, Berlin<sup>1</sup>.

Über *Kampferphoron* berichtete O. Wallach<sup>2</sup>. Das Kampferphoron  $C_9H_{14}O$ , erhalten durch Destillation des Kampfersäure, ist ein ungesättigtes Keton, isomer mit dem Pulegenon. Es erweist sich gegen Wasser, Ameisensäure, verdünnte Mineralsäuren noch unter Bedingungen beständig, unter denen das Pulegenon schon weitgehend hydrolytisch gespalten wird. Dagegen läßt es sich durch Alkali in Aceton und 1,2-Methylpentanon aufspalten:  $C_9H_{14}O + H_2O = C_3H_6O + C_6H_{10}O$ . Dies Keton siedet bei 140–141°, zeigt einen dem reinen Pentanon sehr ähnlichen Geruch und ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Bei der Oxydation dieses Methylpentanons entsteht als erstes Oxydationsprodukt glatt  $\gamma$ -Acetylbuttersäure.

*Dehydration des Menthols durch organische Säuren.* Wie J. Zelikow<sup>3</sup> berichtete, wird Menthol beim Kochen mit Bernsteinsäure, Zitronensäure, Phtalsäure, Terephtalsäure und Kampfersäure zu *Menthen* dehydratiert. Die Reaktion besteht in der Bildung eines Zwischenproduktes (sauren Esters) und dem Zerfall desselben bei weiterer Temperatursteigerung. Die besten Resultate lieferte die Kampfersäure.

Über eine Reaktion des *Terpineols*; von C. Reichard<sup>4</sup>.

Über *isomere Thujone* berichtete O. Wallach<sup>5</sup>. Schon E. Jahns hatte gefunden, daß das ätherische Thujöl zwei isomere Ketone der Formel  $C_{10}H_{16}O$  enthält, ein linksdrehendes niedriger siedendes und ein rechtsdrehendes höher siedendes. Das  $\alpha$ -Thujon ist linksdrehend, es siedet bei 192–194° und wird beim Erwärmen mit alkoholischem Kali in  $\beta$ -Thujon übergeführt, aber nicht vollständig, sondern nur, bis sich ein Gleichgewicht zwischen beiden Modifikationen eingestellt hat. Das  $\beta$ -Thujon ist rechtsdrehend und

1. Apoth.-Ztg. 1905, 1001.

2. Lieb. Annal. Chem. 1904, 331, 318.

3. Ber. d. D. chem. Ges. 1904, 1374.

4. Pharm. Centralh. 1905, 971.

5. Lieb. Ann. Chem. 1904, 247.

siedet bei 200—201°. Es ist identisch mit dem Tanaceton der Rainfarnöle. Ebenso enthalten das Wermutöl und das Öl von *Artemisia Barrelieri* reichliche Mengen von  $\beta$ -Thujon, daneben besonders letzteres aber auch  $\alpha$ -Thujon. Das Salbeiöl von *Salvia officinalis* enthält gleichfalls ein Gemenge von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Thujon.

Beim Nachweis von Umbelliferon kocht man gewöhnlich die Substanz mit Salzsäure auf, verdünnt dann mit Wasser und gibt zu dem Filtrat Ammoniak, worauf eine blaue Fluoreszenz auftritt. Nach Alcock<sup>1</sup> verfährt man besser so, daß man von vornherein die Säure mit demselben Volumen Wasser verdünnt und die Flüssigkeit während 5 Minuten im Sieden erhält.

H. v. Soden<sup>2</sup> berichtete über ätherische Blütenextraktöle d. h. solche ätherische Öle, welche durch Extraktion frischer Blüten mit flüchtigen Lösungsmitteln gewonnen werden. Frische Blüten werden mit Petroläther ausgezogen und dann wird aus Destillationsapparaten, deren Material und Konstruktion der Empfindlichkeit des Naturprodukts Rechnung tragen, der Petroläther unter Vermeidung jeder Überhitzung abdestilliert, wobei das wohlriechende Extrakt zurückbleibt, welches das Parfüm der Blüten in vollendeter Form wiedergibt. Ätherisches Veilchenblütenextraktöl besitzt einen intensiven, im konzentrierten Zustande wenig veilchenartigen Geruch, der erst bei starker Verdünnung (1:5000—10000) hervortritt. Zu einem Kilo Veilchenextraktöl gehören 33000 kg Blüten. Der Geruch wird durch verschiedene Stoffe bedingt, unter denen ein Veilchenketon der wichtigste sein dürfte. Verf. hofft, demnächst nähere Mitteilungen liefern zu können. Ätherisches Resedablütenextraktöl gibt das Parfüm der Blüten ebenfalls vollendet wieder. Es ist sehr teuer, da zur Darstellung von einem Kilo etwa 33000 kg Blüten erforderlich sind. Ätherisches Jasminblütenextraktöl ist von rötlichgelber Farbe, feinem Jasmingeruch und zeigt eine, auch in alkoholischer Lösung sichtbare, schwach bläuliche Fluoreszenz. Es enthält relativ reichliche Mengen Indol, so daß Indol ein normaler Bestandteil der lebenden Jasminblüte ist. Die Ausbeute an Extraktöl gab 0,077 % der angewandten Jasminblüten.

Das ätherische Öl von *Achillea nobilis* haben Beckurts und Echtermeier<sup>3</sup> untersucht und zwar diente ihnen dazu eine Probe, die von Dr. Weppen in Blankenburg a. H. aus dem blühenden Kraut dargestellt war. Letzterer erhielt aus den trockenen Blüten 0,24, aus trockenem Kraut 0,26 und aus den Samen 0,19 % ätherisches Öl. Das Öl war von grünlich gelber Farbe, besaß starken kampferähnlichen Geruch und gewürzhaft bitteren Geschmack. Das spezifische Gewicht betrug 0,9353 bei 15° C. Das Öl war linksdrehend und zeigte im 200 mm-Rohr den Drehungswinkel — 20,82°. Das mittels Glaubersalz entwässerte Öl ließ sich unter gewöhnlichem Druck unter geringer Abspaltung von Wasser un-

1. Rép. de Pharm. 1904, 416; d. Pharm. Centralh. 1905, 710.

2. Journ. prakt. Chem. 1904, 286.

3. Arch. d. Pharm. 1906, 288.

zersetzt destillieren und zwar ging es zwischen 170 und 265° über. Die Verseifung ergab, daß das Öl 18,2% Ester, berechnet auf  $C_{10}H_{17}O(COCH_3)$ , enthielt. Durch Acetylierung wurden außer dem veresterten noch 13,1% freier Alkohol berechnet auf die Formel:  $C_{10}H_{18}O$  festgestellt. Cineol, das Schimmel & Co. in gewöhnlichem Schafgarbenöl nachgewiesen haben, konnte im Edelschafgarbenöl nicht gefunden werden. Das Öl besteht aus einem Gemisch von Terpenen, Alkoholen und Estern. Sylvestren war nicht vorhanden, dagegen konnte Kampfen nachgewiesen werden. Außerdem wurde ein nicht näher charakterisiertes Phenol in geringer Menge und Kaprinsäure, Essigsäure und Ameisensäure erhalten. Durch Behandeln mit Natrium und Wasserdampfdestillation wurde Borneol gewonnen. Zuletzt wurden noch 2 Alkohole isoliert, der eine von der Formel:  $C_{10}H_{18}O$  und der andere höher siedende blaugrün gefärbte von der Formel:  $C_{10}H_{16}O$ , der identisch oder wenigstens nahe verwandt mit dem blaugefärbten Anteil des Kamillenöles ist.

*Öl von Amomum mala.* Ein dem Öl aus den Blättern von *Laurus Camphora* sehr ähnliches Öl erhielten Schimmel & Co.<sup>1</sup> von dem biologisch-landwirtschaftlichen Institut in Amani (Deutsch-Ostafrika). Das bräunlichgelbe, in einer Ausbeute von etwa 0,76% gewonnene Öl ist ein Destillat aus den zerkleinerten Früchten (Samen und Schale) von *Amomum mala*, einer in den Wäldern Deutsch-Ostafrikas sehr verbreiteten Zingiberacee. Auch dieses Öl steht bezüglich seiner Eigenschaften und Zusammensetzung den Cardamomenölen nahe, was im Gegensatz zu dem erwähnten Öl bei seiner botanischen Abstammung erklärlich ist. Wie eine vorläufige Untersuchung ergab, enthält das Öl ebenfalls ziemlich viel Cineol (Smp. der Jodolverbindung 112°) und auch Terpeneol. Das Öl destillierte bei 7 mm zwischen 51° und 100° über;  $d_{16}^0$  0,9016;  $n_D^{20}$  — 10° 54'; S. Z. 3,5; E. Z. 1,7; E. Z. nach Acetylierung 67,05; trübe löslich in 1–1,5 Vol. u. m. 80%ig. Alkohols.

*Über Anetholverbindungen* berichtete O. Wallach<sup>2</sup>. *Anetholnitrit* erhält man, wenn man über verdünnte Schwefelsäure eine Lösung von Anethol in Ligroin schichtet und durch ein Trichterrohr, welches in die Säure reicht, unter guter Abkühlung so schnell eine konzentrierte Natriumnitritlösung einfließen läßt, daß durch das Ligroin beständig ein lebhafter Gasstrom hindurch geht. Das Anetholnitrit scheidet sich aus und wird durch Lösen in heißem Benzol und Ausfällen durch Ligroin in Nadeln vom Schmelzpunkt 121° erhalten. *Anetholnitrosochlorid*,  $C_{10}H_{18}O \cdot NOCl$ , wird erhalten, wenn man unter geeigneten Bedingungen Anethol in Eisessiglösung mit Amylnitrit und Salzsäure zusammenbringt. Aus heißem Benzol umkristallisiert, schmilzt es bei 127–128°; es ist sehr beständig. *Isosafrolnitrit* wurde in analoger Weise wie das Anetholnitrit erhalten; es schmilzt bei 128°. *Isosafrolnitrosochlorid*

1. Schimmel & Co., *Frühjahrsbericht* 1905, 85.  
(chem. 1904, 322, 305.

2. *Lieb. Annal.*



ist bereits früher von Angeli und von Tilden dargestellt worden; es ist in allen Lösungsmitteln außerordentlich schwer löslich.

Über das Anethoglykol (Glykol des Anethols); von E. Varenne und L. Godefroy<sup>1</sup>. Läßt man alkoholische Kalilauge in der Kälte auf Dibromanethol einwirken, so erhält man gemäß der Gleichung:  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3 + 2\text{KOH} = 2\text{KBr} + \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$  Anethoglykol in Form einer ambrafarbenen, dicklichen Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch und süßlichem Geschmack, die bei 245–250° unter langsamer Zersetzung siedet, bei 17° ein spez. Gew. von 1,013 besitzt und sich mit Eisenchlorid nicht färbt. Durch Kochen des Anethoglykols mit Eisessig und Salzsäure am Rückflußkühler entsteht ein Monoacetin,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHOCOCH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$ , durch Kochen mit Acetylchlorid ein Diacetin,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHOCOCH}_3 \cdot \text{CHOCOCH}_3 \cdot \text{CH}_3$ . Das Diacetin ist ein schweres Öl vom Geruch des Essigäthers. Dem Anethoglykol scheinen gewisse antiseptische und analgetische Eigenschaften zuzukommen.

Über Öl von *Artemisia annua* L. (Compositae) berichteten Schimmel & Co.<sup>2</sup>. Das aus selbstgebaumtem grünem Kraut in einer Ausbeute von 0,29% erhaltene Öl besaß eine zitronengelbe Farbe und einen angenehmen, erfrischenden, entfernt an Basilikum erinnernden Geruch. Das spezifische Gewicht war 0,8912 bei 15°, die optische Drehung  $\alpha_D - 1^\circ 18'$ ; S. Z. 3,8; E. Z. 19,2; E. Z. nach Acetylierung 44,5; das Öl löste sich in 1–1,5 Vol. 80%igen Alkohols, bei weiterem Alkoholzusatz trat infolge starker Paraffinabscheidung Opaleszenz resp. Trübung ein.

Über einige neue Artemisiaöle berichtete Fr. Rabak<sup>3</sup>. 1. *Artemisia frigida* Willd. lieferte in frischem Zustande 0,41% grünliches Öl von cineolartigem Geruch.  $d_{20} 0,927$ ;  $\alpha_D - 24^\circ 48'$ ; S. Z. 1,2; E. Z. 31,8; V. Z. 33,0. Das getrocknete Kraut gab nur eine Ausbeute von 0,07% Öl von dunklerer Farbe;  $d_{20} 0,930$ ; S. Z. 4,7; E. Z. 40; V. Z. 44,7. Aus dem Destillationswasser dieser zweiten Destillation ließ sich durch Petroläther noch Öl gewinnen, welches ebenfalls dunkler war als das Öl von frischem Kraut; Verf. fand für das extrahierte Öl folgende Konstanten:  $d_{20} 0,916$ ; S. Z. 5,3; E. Z. 25; V. Z. 30,3. 2. Vom frischen Kraut von *Artemisia leudoviciana* Nutt. wurden 0,38% grünlichgelbes Öl von stark aromatischem Geruch erhalten;  $d_{20} 0,929$ ;  $\alpha_D - 16^\circ 14'$ ; S. Z. 4; E. Z. 10; V. Z. 14. 3. Das frische Kraut von *Artemisia caudata* Michx. gab 0,24% gelbes Öl von süßlichem Geruch, der auf die Anwesenheit von Methylchavicol oder Anethol schließen läßt.  $d_{20} 0,920$ ;  $\alpha_D - 12^\circ 30'$ ; S. Z. 0; E. Z. 17,0.

Über selbstdestilliertes Öl aus Baybeeren von den Bermuda-inseln berichteten Schimmel & Co.<sup>4</sup>. Das gelbbraune Öl war von aromatischem Geruch, der aber deutlich verschieden war von

1. Compt. rend. 140, 591–93.

berichtet 1905, 86.

3. Pharm. Review 1905, 128.

Frühjahrsbericht 1905, 86.

2. Schimmel & Co, Frühjahrs-

bericht 1905, 86.

4. Schimmel & Co,

dem des gewöhnlichen Bayöls. Die Ausbeute an Öl betrug 3,66 %;  $d_{15}^{\circ}$  1,0170;  $\alpha_D$  — 7° 3'; Phenolgehalt 73 %; löslich in 1,5 Vol. 70 %igen Alkohols, bei Zusatz von mehr als ca. 4 Vol. Trübung; löslich in 0,5 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols. Die Phenole bestehen aus Eugenol (Smp. der Benzoylverbindung ca. 70°). Die Nichtphenole enthalten reichliche Mengen l-Phellandren (Smp. des aus Essigäther umkristallisierten Nitrits 103—104°), Myrcen scheint dagegen in dem Öle nicht vorhanden zu sein.

Über ein *Birkenknospenöl* berichteten H. v. Soden und Fr. Elze<sup>1</sup>. Das Öl war von gelblicher Farbe, dickflüssiger Beschaffenheit, hatte bei 15° das spez. Gewicht 0,975 und ging in der Hauptsache zwischen 265 und 295° über. Es enthält bedeutende Mengen (etwa 47 %) eines neuen Sesquiterpenalkohols, den die Verf. als Betulol  $C_{15}H_{24}O$  bezeichneten, und wahrscheinlich auch dessen Essigsäureester. Das Öl hat einen eigentümlichen, etwas an Pappelknospenöl erinnernden Geruch, es löst sich in verdünntem Weingeist unter Hinterlassung geringer Mengen (etwa 1 %) einer kristallinen Substanz, wahrscheinlich eines Paraffins.

*Birkenknospenöl*. Schimmel & Co.<sup>2</sup> fanden in einem selbstdestillierten Öle folgende Konstanten:  $d_{15}^{\circ}$  0,9755,  $\alpha_D$  — 6° 14',  $n_D^{20}$  1,50179, S. Z. 1,6, E. Z. 73,4, Acetylierungszahl 170,5. Diese Zahlen entsprechen einem Estergehalt von 34,35 % Acetat eines Sesquiterpenalkohols  $C_{15}H_{24}O$  bzw. einem Gehalt an freiem Sesquiterpenalkohol von 41,10 %. Das Öl war von goldgelber Farbe und löste sich in 1 Vol. 80 %ig. Alkohol. Bei dem Versuch, das Öl in viel 70 %ig. Alkohol zu lösen, fand eine durch Paraffin verursachte Kristallausscheidung statt.

An *Canangaölen* beobachteten Schimmel & Co.<sup>3</sup> Verfälschungen mit Kokosfett und mit Harz. Die erstere Verfälschung war eine so große (50 %), daß das Öl schon bei gewöhnlicher Temperatur größtenteils fest war, während reines Öl selbst im Kältegemisch flüssig bleibt, außerdem wurden folgende Eigenschaften festgestellt: Spez. Gewicht bei 15° 0,9256  $\alpha_D$  — 3° 50', V. Z. 200,4. Das andere Öl verhielt sich folgendermaßen: spez. Gewicht bei 15° 0,9716,  $\alpha_D$  — 11° 40', V. Z. 43,11. Bei der Wasserdampfdestillation hinterließ dieses Öl etwa 25 % eines braunen, ziemlich spröden Harzes, während reines Öl bei der gleichen Operation etwa 5 % hinterläßt.

Über das ätherische Öl von *Cardamine amara*; von K. Feist<sup>4</sup>. Verf. fand, daß der scharfschmeckende Bestandteil der schlesischen Brunnenkresse, *Cardamine amara*, sekundäres Butylsenföl ist, während die echte Brunnenkresse Phenyläthylsenföl enthält. In der Verschiedenheit der sich aus beiden Pflanzen darstellen lassenden Senföle, namentlich in deren optischen Verschiedenheit (das Phe-

1. Ber. d. d. chem. Ges. 1905, 38, 1636. 2. Schimmel & Co., Herbstbericht 1905, 13.  
3. Schimmel & Co., Frühjahrsbericht 1905, 13.  
4. Apoth.-Ztg 1906, 892.

nyläthylensenföl ist optisch inaktiv), ist ein einfaches Mittel zur Unterscheidung gegeben von *Nasturtium officinale* und *Cardamine amara*. Verf. fand im frischen Kraute von *Cardamine amara* 0,0357 % sek. Butylsenföl.

Über *Caryophyllin* berichteten H. Meyer und O. Honigschmid<sup>1</sup>. Dieser kristallisierbare Pflanzenstoff aus den Blütenknospen der Gewürznelke von *Caryophyllus aromaticus* hat die empirische Formel  $C_{10}H_{16}O$  und wurde bisher als mit dem Kampfer isomer angesehen. Verf. haben jedoch gefunden, daß ihm die Molekularformel  $C_{40}H_{60}(OH)_4$  zukommt; es ist also jedenfalls nicht so nahe mit dem Kampfer verwandt, als bisher angenommen wurde. Es läßt sich mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid völlig acetylieren. Das Reaktionsprodukt  $C_{40}H_{60}(OC_2H_3O)_4$  bildet feine, farblose, bei 268–271° schmelzende Nadeln. Die mit rauchender Salpetersäure ausgeführte Oxydation des *Caryophyllins* liefert *Caryophyllinsäure*  $C_{40}H_{64}O_{12}$  oder  $C_{40}H_{62}O_{12}$ ; die Zahl der Wasserstoffatome kann noch nicht mit voller Sicherheit angegeben werden. Die Salze der *Caryophyllinsäure* sind amorph und gelb oder gelbbraun gefärbt.

Über *Caryophyllin* veröffentlichte auch J. Herzog<sup>2</sup> einige Untersuchungsergebnisse. Verf. konnte aus *Caryophyllin* ein bei 137–138° schmelzendes Diphenylurethan und durch Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Diacetylprodukt erhalten. Im Gegensatz zu Meyer und Honigschmid (s. oben) fand Verf., daß *Caryophyllin* beim Schütteln mit Alkalien Salze bildet, so erhielt Verf. ein aus Alkohol umkristallisierbares Kalium- und Barytsalz. Mit Benzoësäureanhydrid bildet das *Caryophyllin* ein bei 173–185° schmelzendes Benzoylprodukt.

Über *ätherisches Öl aus Cedralaholz* berichteten Schimmel & Co.<sup>3</sup> Die aus zwei Mustern Holz gewonnenen Öle hatten folgende Eigenschaften: Muster I:  $d_{15}^{\circ}$  0,9134,  $\alpha_D + 15^{\circ} 50'$ ,  $n_D^{20}$  1,50169, E. Z. 0,8; E. Z. nach der Acetylierung 18,7, löslich in 6–6,5 Vol. 95 %ig. Alkohol und mehr, nicht löslich in 10 Vol. 90 %ig. Alkohol. Muster II:  $d_{15}^{\circ}$  0,9131,  $\alpha_D + 13^{\circ} 55'$ ,  $n_D^{20}$  1,50142, E. Z. 0,2; E. Z. nach der Acetylierung 16,7, löslich in 6–6,5 Vol. 95 %ig. Alkohol und mehr, nicht löslich in 10 Vol. 90 %ig. Alkohol.

Das *ätherische Öl von Cryptomeria Japonica*, der japanischen Ceder, hat K. Keimatsu<sup>4</sup> untersucht und darin ein Rechts-Sesquiterpen aufgefunden, das dem Kadinen nahe verwandt ist, 2 Moleküle Haloidwasserstoffsäure aufnimmt und 2 Äthylenbindungen enthält. Da der Körper von dem Kadinen abweichende physikalische Eigenschaften aufweist, so hat er ihm den Namen »*Crypten*« gegeben. Außerdem enthält das ätherische Öl

1. Monatsb. f. Chem. 1905, 379.  
1905, 121.

3. Schimmel & Co. 1905, 15.

2. Ber. d. D. pharm. Ges.

4. Journ. of the pharmac. Society of Japan 1905, 189; d. Pharm. Centralh. 1905, 836.

Das ätherische Öl von *Cryptomeria Japonica*, der japanischen Ceder, hat K. Keimatsu<sup>1</sup> untersucht und darin ein Rechts-Sesquiterpen aufgefunden, das dem Kadinen nahe verwandt ist, 2 Moleküle Haloidwasserstoffsäure aufnimmt und 2 Äthylenbindungen enthält. Da der Körper von dem Kadinen abweichende physikalische Eigenschaften aufweist, so hat er ihm den Namen *Crypten* gegeben. Außerdem enthält das ätherische Öl ein mehratomiges Phenol, das ein Dibromprodukt von der Formel  $C_{11}H_{14}Br_2O_3$  liefert, und dessen Eigenschaften genauer beschrieben wurden.

*Cypressenöl*. Schimmel & Co.<sup>2</sup> beobachteten folgende Grenzwerte bei der Untersuchung von Cypressenölen, glauben aber nicht, daß dieselben als feststehend gelten können, da nur verhältnismäßig wenige Öle von ihnen geprüft wurden. 1. In Südfrankreich destilliertes Cypressenöl:  $d_{15}^{\circ}$  0,868 bis 0,878;  $\alpha_D + 22^{\circ}$  bis  $+ 31^{\circ}$ ; S. Z. 0; E. Z. 5 bis 10; E. Z. nach Acetylierung 10 bis 15; löslich in 5 bis 6 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols. 2. Von Sch. & Co. selbst destilliertes Cypressenöl:  $d_{15}^{\circ}$  0,88 bis 0,892;  $\alpha_D + 18^{\circ}$ ; S. Z. 1,5 bis 3,0; E. Z. 15 bis 22; E. Z. nach Acetylierung 43 bis 49; löslich in 2 bis 6 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols. Zur Destillation des Cypressenöls dienen bekanntlich die Blätter und jungen Zweige von *Cupressus sempervirens* L. Kürzlich erhielten Sch. & Co. nun aus Südfrankreich ein aus den Früchten destilliertes Öl, das insofern besonders interessiert, als es dem gewöhnlichen französischen Destillat vollkommen gleicht:  $d_{15}^{\circ}$  0,8686;  $\alpha_D + 30^{\circ} 48'$ ; S. Z. 0; E. Z. 6,74; E. Z. nach Acetylierung 11,78; löslich in 6 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols.

Über das Öl der Blätter von *Cupressus Lambertiana*, eines Baumes, der in den Gärten der Riviera oft anzutreffen ist, berichteten Schimmel & Co.<sup>3</sup> Dasselbe unterschied sich wesentlich von dem gewöhnlichen Cypressenöl. Der Geruch des gelbgrünen Öles hat Melissencharakter, was wahrscheinlich durch die Gegenwart von Citronellal bedingt ist. Beim Ausschütteln mit Natriumbisulfit konnten in der Tat aldehydische Bestandteile nachgewiesen werden, doch war deren Menge zu gering, um ihre Identität festzustellen; der Geruch deutete auf Citronellal oder einen Fettaldehyd hin. Die nichtaldehydischen Anteile rochen pfefferähnlich und enthalten möglicherweise Cymol. Die sonstigen Eigenschaften des Öles waren folgende:  $d_{15}^{\circ}$  0,8656;  $\alpha_D + 31^{\circ} 53'$ ; S. Z. 1,5; E. Z. 13,9; E. Z. nach Acetylierung 50,82; trübe löslich in 9 bis 10 Vol. 80 %igen Alkohols, klar löslich in 0,5 Vol. u. m. 90 %igen Alkohols. Die Ölausbeute betrug etwa 0,1 %.

Über *Erigeronöl* berichtete Fr. Rabak<sup>4</sup>. Das frische Kraut von *Erigeron canadensis* gab eine Ausbeute von 0,66 % Öl von hellgelber Farbe und eigenartigem etwas an Kümmel erinnerndem Geruch. Einige Stunden nach der Destillation wurden kristalli-

1. Journ. of the pharmac. Society of Japan 1905, 189; d. Pharm. Centralh. 1905, 836. 2. Schimmel & Co., Frühjahrsbericht 1905, 17.  
3. Schimmel & Co., Frühjahrsbericht 1905, 84. 4. Pharm. Review 1905, 81.

nische Ausscheidungen beobachtet, beim Stehen kleiner Mengen des Öles an der Luft bildeten sich Kristalle, die aus Alkohol umkristallisiert wurden. Aus getrocknetem Kraute wurde ein dunkler gefärbtes Öl in einer Ausbeute von 0,26 % gewonnen, welches beim Stehen an der Luft keine Kristalle ausschied. Das Öl aus frischem Kraut besaß ein spez. Gewicht von 0,8614,  $\alpha_D + 67^\circ 16'$ , S. Z. 0, E. Z. 108, V. Z. nach der Acetylierung 108, Aldehyd-gehalt (als Citronellal berechnet) 0,77%; das Öl aus trockenem Kraut besaß ein spez. Gewicht von 0,8610,  $\alpha_D + 76^\circ 37'$ , S. Z. 0, E. Z. 52, V. Z. nach der Acetylierung 86, Aldehyd-gehalt 0,44 %.

Über das Öl von *Eryngium campestre*, einer in Südfrankreich wachsenden Umbellifere, berichteten Schimmel & Co.<sup>1</sup> Das aus dem frischen Kraut in einer Ausbeute von 0,088 % gewonnene Öl ist von schwach gelber Farbe und hat einen angenehmen unbestimmten, entfernt an Moschuskörneröl erinnernden Geruch;  $d_{15}^\circ 0,9043$ ,  $\alpha_D - 5^\circ 42'$ ,  $n_D^{20} 1,48518$ , E. Z. 10,47, nicht löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols, löslich in 1 Vol. 90 %igen Alkohols.

Das ätherische Öl von *Eucalyptus polybractea* wurde von Umney<sup>2</sup> untersucht und es wird ihm auf Grund der Untersuchungsergebnisse ein großer medizinischer Wert beigelegt. Das Öl besaß das sp. Gew. 0,929, es war optisch inaktiv, enthielt 79 bis 80 % Eukalyptol (Siedep. 173 bis 176° C.) und war frei von unangenehmem Geruch, was auf Abwesenheit von Aldehyden deutet. Da die Stammpflanze nicht baumartig, sondern strauchartig in großen Mengen vorkommt und ein äußerst lebhaftes Wachstum zeigt, so dürfte es nicht schwer sein, sie für die Destillation des ätherischen Öles in unvermishtem Zustande zu erhalten. Während in der Regel mit einem hohen Eukalyptolgehalt ein verhältnismäßig hoher Gehalt an Kumin-aldehyd Hand in Hand geht, gibt das Öl von *Eucalyptus polybractea* mit Schiffs Aldehydreagens nur eine schwache Reaktion.

*Verfälschtes Eukalyptusöl*; von C. T. Bennett<sup>3</sup>. In England wird gegenwärtig Eukalyptusöl in den Handel gebracht, das mit Rizinusöl verfälscht ist. Bei der Untersuchung eines solchen Falsifikates durch den Verf. zeigte dasselbe das spez. Gew. 0,917 bis 0,919, die optische Drehung 0—2° und enthielt 38—45 % Cineol. Bei der Destillation gingen etwa 80 % über, während ein verseifbarer Rückstand vom spez. Gew. 0,957 mit der Refraktionszahl 1,4810 bei 20° C. hinterblieb. Bei weiterem Erhitzen entwickelte der Rückstand Akrolein und wies alle für Rizinusöl charakteristischen Eigenschaften auf.

*Herstellung einer Eukalyptolformaldehydverbindung*. Man läßt auf Eukalyptol Formaldehyd unter Zusatz eines Kondensationsmittels einwirken. Beispielsweise werden 100 g Eukalyptol, 50 g Trioxymethylen und 20 g Kalilauge von 40° B $\phi$ . einige Stunden unter häufigem Umschütteln auf 100° erwärmt. Nach Beendigung

1. Schimmel & Co., Herbstbericht 1905, 73. 2. Pharm. Journ. 1905, 148; d. Pharm. Centralh. 1905, 785. 3. Chem. and Drugg. 1905, 33.

der Reaktion wird das Produkt mit 500 g Äther gemischt. Die ätherische Lösung wird zur Entfernung des freien Formaldehyds und der Lange mit Wasser ausgeschüttelt, darauf läßt man den Äther verdunsten. An Stelle von Kalilauge können auch andere Kondensationsmittel, wie Natronlauge, Salzsäure, Schwefelsäure u. s. w. in demselben Gewichtsverhältnisse verwendet werden. Trioxymethylen kann durch gasförmigen Formaldehyd oder wässrige Formaldehydlösung ersetzt werden. D. R.-P. 164884. F. Henschke, Mänscheberg i. d. Mark<sup>1</sup>.

Öl von *Fagara octandra* (*Rutaceae*) erhielten Schimmel & Co.<sup>2</sup> aus Mexico. Dasselbe ist von hellgelber Farbe, linaloolartigem Geruch und besitzt das spezif. Gewicht 0,922 bei 15°;  $\alpha_D + 2^\circ 30'$ . Die Esterzahl wurde zu 6,09 gefunden. Das Öl löst sich in 0,5 Volumen 90 %igem Alkohol, bei Zusatz von mehr als 1,5 Vol. Alkohol tritt Trübung ein.

Über das  $\beta$ -Phellandren aus dem Wasserfenchelöl berichtete O. Wallach<sup>3</sup>. Das Nitrit desselben entsteht, wenn man auf eine Lösung der Kohlenwasserstoffe in Ligroin salpetrige Säure einwirken läßt. Ein Teil des Nitrits geht schon während der Reaktion oder der Abscheidung des Reaktionsproduktes in Nitro- $\beta$ -phellandren über, welches, nachdem bei der Wasserdampfdestillation der Rückstände aller nicht angegriffene Kohlenwasserstoff übergegangen ist, als schweres Öl folgt. Bei der Reduktion von Nitro- $\beta$ -phellandren mit Essigsäure und Zink entsteht ein Aldehyd, welcher sich als Bihydrocuminaldehyd  $C_{10}H_{14}O$  erwies. Nebenbei treten aber auch ein hydrisches Cuminilamin, ob Bi- oder Tetrahydrocuminilamin ist noch nicht sicher entschieden, und je nach den Versuchsbedingungen in geringerer oder größerer Menge auch etwas Cuminilamin selbst auf.

Wasserfenchelöl. O. Wallach<sup>4</sup> konnte feststellen, daß der im ätherischen Öle von *Phellandrium aquaticum* vorkommende Tetrahydrocuminaldehyd  $C_{10}H_{16}O$  nicht infolge von Oxydation durch Luftsauerstoff nachträglich gebildet, sondern ein ursprünglicher Bestandteil dieses ätherischen Öles ist. Oxydiert man das  $\beta$ -Phellandren des Wasserfenchelöls mit Permanganat, so erhält man ein Glykol, welches durch Wasserabspaltung leicht in Tetrahydrocuminaldehyd übergeht.

Über verfälschte Geraniumöle berichteten Schimmel & Co.<sup>5</sup>. Aus einigen Mustern vermochten sie Benzoësäure zu isolieren, die wahrscheinlich in Form von Ester dem Öl zugesetzt war, um den Gehalt des Öles an Geranylglucinat scheinbar zu erhöhen. Die Mengenverhältnisse konnten infolge Materialmangels nicht festgestellt werden. Derartige Öle gaben bei der Untersuchung folgende Resultate:  $d_{15}^\circ$  0,9074 und 0,9054,  $\alpha_D - 9^\circ$  und  $-8^\circ 8'$ ,

1. Apoth.-Ztg. 1905, 1010.

2. Schimmel & Co., Frühjahrsbericht

1905, 83.

3. Lieb. Ann. Chem. 1905, 1.

4. Ebenda 98.

5. Schim-

mel & Co., Herbstbericht 1905, 83.

nd 20° 1,47196 und 1,47393, S. Z. 6,6 und 6,9, E. Z. 74,8 = 31,5% Geranyltiglinat und 61,3 = 25,8 Geranyltiglinat.

*Über Palmarosaöl.* Schimmel & Co.<sup>1</sup> konnten bei Verarbeitung größerer Mengen Palmarosaöl den Nachweis erbringen, daß Methylheptenon tatsächlich zu den Bestandteilen des Palmarosaöls gehört.

*Über Gingergrasöl* berichteten H. Walbaum und O. Hühig<sup>2</sup>. Das im Handel als Gingergrasöl bekannte und in der Parfümerie verwendete ätherische Öl wird im Innern Indiens dargestellt und über Bombay in Europa eingeführt. Es besteht nach der Untersuchung der Verff. im wesentlichen aus d- $\alpha$ -Phellandren, d-Limonen, Dipenten, Aldehyd  $C_{10}H_{16}O$ , i-Carvon, Geraniol und Dihydrocuminalkohol. Der Aldehyd  $C_{10}H_{16}O$  ist ein farbloses Öl, dessen Geruch an Heptylaldehyd und Citronellal erinnert. Er geht durch Oxydation sehr leicht in die zugehörige Säure  $C_{10}H_{16}O_2$  über. Schon bei längerem Stehen an der Luft erstarrt er unter Aufnahme von Sauerstoff zu einer blätterig kristallinischen Masse. Durch Kochen mit Zinkstaub und Eisessig wird der Aldehyd zu einem Alkohol  $C_{10}H_{18}O$  reduziert. Der im Gingergrasöl enthaltene Dihydrocuminalkohol  $C_{10}H_{18}O$  kommt in demselben sowohl in der rechts- wie in der linksdrehenden Form vor. Die Oxydation mit der berechneten Menge Chromsäure lieferte einen Dihydrocuminaldehyd  $C_{10}H_{16}O$ , welcher leicht zu einer Dihydrocuminsäure  $C_{10}H_{16}O_2$  zu oxydieren war. Der Dihydrocuminalkohol des Gingergrasöles ist bis jetzt in andern ätherischen Ölen noch nicht gefunden worden. Beim Acetylieren mit Essigsäureanhydrid bildet er ein Acetat von charakteristischem Krauseminzgeruch.

Im *Gingergrasöl* konnten Schimmel & Co.<sup>3</sup> folgende Körper nachweisen: d-Phellandren, d-Limonen, Dipenten, Aldehyd  $C_{10}H_{16}O$ , Dihydrocuminalkohol, Geraniol, i-Carvon. Bezüglich des Phellandrens sei noch nachgetragen, daß es wahrscheinlich identisch ist mit dem d- $\alpha$ -Phellandren von Wallach. Zugleich geht aus der Arbeit hervor, daß es nicht mehr angängig ist, das Gingergrasöl als eine geringe Sorte Palmarosaöl anzusehen. Die Pflanze, die das Gingergrasöl liefert, dürfte sich wesentlich von *Andropogon Schoenanthus* L., der Stammpflanze des Palmarosaöles, unterscheiden. Die Nachforschungen über die Abstammung des Öles, die bisher ohne Erfolg waren, werden fortgesetzt.

*Über Balsam von Hardwickia binata Roxb. (Oil of Ennaikuluvo)* berichteten Schimmel & Co.<sup>4</sup>. Der in Vorderindien vorkommende Baum gehört zu den Leguminosen. Der Balsam ist von rotbrauner, in ganz dünner Schicht grüner Farbe und zeigt grüne Fluoreszenz. Der Geruch ist eigenartig und nicht gerade angenehm.  $d_{15}^{\circ}$  1,0021; S. Z. 96,15; E. Z. 12,31; unlöslich in 10 Vol. 80%igen Alkohols. Bei der Wasserdampfdestillation

1. Schimmel & Co., Frühjahrsbericht 1905, 89. 2. Journ. f. prakt. Chem. 1905, 459. 3. Schimmel & Co., Frühjahrsbericht 1905, 83. 4. Ebenda 86.

gingen etwa 44 % eines farblosen, ziemlich leichtflüssigen Öles über, während ein sprödes grünes Harz zurückblieb. Das Destillat hatte folgende Eigenschaften:  $d_{15}^{\circ}$  0,9062;  $\alpha_D - 7^{\circ} 42'$ ; S. Z. 0,85; E. Z. 2,88; löslich in ca. 5 Vol. u. m. 95 %igen Alkohols.

**Hesperideenöle.** Zum Nachweis einer Verfälschung des Bergamottöles mit Terpentinöl und Zitronenöl empfehlen G. Romeo und G. Morica<sup>1</sup> von 30 ccm Bergamottöl je 5 ccm abzudestillieren und die Drehungen besonders der ersten beiden Fraktionen zu bestimmen. Bei reinen Ölen ist die Drehung der ersten Fraktion größer als die der zweiten, bei verfälschten ist das Umgekehrte der Fall.

**Über Verfälschungen des Bergamottöles** berichteten Schimmel & Co.<sup>2</sup> Solche Produkte kennzeichnen sich vor allem durch den niedrigen Estergehalt. Sch. & Co. hatten verschiedene derartige Öle zu untersuchen Gelegenheit und konnten dabei beobachten, daß jetzt unter den Verfälschungsmitteln des Bergamottöls Zitronenöl resp. Zitronenölterpene eine Hauptrolle spielen. Bezeichnend für derartige Zusätze ist die Erhöhung der Drehung (vgl. Öle 1 bis 4 der Tabelle). In einigen Fällen waren Verfälschungen nicht direkt nachweisbar; möglicherweise lagen hier Öle vor, die aus unreifen, durch Sturm von den Bäumen geschlagenen Früchten gepreßt worden sind (Öle 5 bis 10). Sch. & Co. erhielten nachstehende Untersuchungsergebnisse:

	$d_{15}^{\circ}$	$\alpha_D$	% Linalylacetat	Abdampfrückstand
Reines Bergamottöl	0,881 bis 0,886	+ 8° bis + 24°	84 bis 40	4,75 bis 6 %

Verfälschte und minderwertige Bergamottöle:

1.	0,8627	+ 50° 15'	8,48	3,58 %
2.	0,8670	+ 42° 0'	13,88	3,97 "
3.	0,8754	+ 28° 5'	27,35	4,42 "
4.	0,8702	+ 36° 50'	20,76	3,25 "
5.	0,8778	+ 28° 5'	22,68	6,49 "
6.	0,8798	+ 21° 50'	29,73	7,57 "
7.	0,8860	+ 12° 8'	26,96	5 "
8.	0,8758	+ 24° 20'	14,79	6,6 "
9.	0,8790	+ 21° 10'	26,2	5,19 "
10.	0,8928	+ 3° 48'	24,45	5,18 "

**Als indirekte Methode zur Bestimmung der Aldehyde im Zitronenöl** empfiehlt E. Berté<sup>3</sup> die polarimetrische Ablenkung des zu untersuchenden Öles zu bestimmen, dann die Aldehyde durch Behandlung mit Kaliumbisulfit zu entziehen und abermals die Polarisation festzustellen. Zur Bindung der Aldehyde werden 10 ccm Öl mit 50 ccm einer gesättigten Kaliumbisulfitlösung in einem 250 ccm fassenden Erlenmeyer-Kolben, der durch einen Kork mit einem 40 bis 45 cm langen Glasrohr verschlossen wird,

1. d. Schimmel & Co., Herbstbericht 1905, 22.  
jahrsbericht 1905, 21.

3. Chem.-Ztg. 1905, 805.

2. Ebenda, Früh-



bis zur Bildung einer Emulsion geschüttelt und auf einem kochenden Wasserbade unter wiederholtem Umschütteln und unter Vermeidung zu starker Erwärmung 10 Minuten lang behandelt, dann abgekühlt und nochmals 5 Minuten unter kräftigem Schütteln erwärmt. Nach abermaligem Erkalten wird die Mischung in einem Scheidetrichter von 100 ccm Inhalt nach längerer Ruhe getrennt, und das obenauf schwimmende Öl zweimal mit wenig Wasser gewaschen, dann unter Zusatz von wasserfreiem Natriumsulfat filtriert und, wenn es klar geworden ist, der polarimetrischen Untersuchung unterworfen. Die prozentische Menge der Aldehyde C wird nach der Formel:

$$C = \frac{100 (A - \alpha)}{A}$$

berechnet, wobei  $\alpha$  die Drehung des ursprünglichen und A die des von Aldehyden befreiten Öles darstellt. Die Resultate sollen gut sein. Das Terpen wird durch die Bisulfitbehandlung nicht verändert.

*Zur Bestimmung des Citrals im Zitronenöl* empfiehlt G. Romeo<sup>1)</sup> das Zitronenöl mit einer Lösung von neutralem und saurem Natriumsulfit (400 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$  in 1 l Wasser + 160 ccm einer gesättigten Natriumbisulfitlösung) zu erwärmen, wobei citraltrihydrotrisulfonsaures Natrium entsteht, in dem drei Säureäquivalente einem Moleküle Citral entsprechen. In Ausführung des Versuches wird obige Lösung gegen alkoholische  $\frac{1}{2}$  N-Kalilauge eingestellt, darauf z. B. 25 ccm dieser Lösung mit 5 ccm Zitronenöl erwärmt, der Säureverbrauch durch Titration (Rosolsäure als Indikator) ermittelt und daraus der Citralgehalt berechnet. Schimmel & Co.<sup>2)</sup> fanden, daß nach dieser Methode eine scharfe Titration nicht möglich war.

*Über das ätherische Öl aus den Zweigen und Blättern des Zitronenbaumes* (*Citrus limonum* Risso), in welchem bisher nur Citral nachgewiesen war, berichteten Roure-Bertrand Fils<sup>3)</sup>. Die physikalischen Konstanten dieses gelb gefärbten Petitgrainöles waren folgende:  $d_{15}^{\circ}$  0,8824,  $\alpha_D + 21^{\circ} 8'$ ,  $n_{D,15}^{\circ}$  1,4725. Der Gehalt an Citral wurde zu 24 % bestimmt. Zitronellal war nicht zugegen. Estergehalt 10,5 % ( $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OCOCH}_3$ ), Gesamtalkoholgehalt 19,4 %, wovon für Geraniol 11,6 % anzunehmen sind. Seiner physikalischen wie chemischen Beschaffenheit nach ähnelt dieses Öl sehr dem aus den gleichen Organen des Baumes der süßen Orange. Wie jenes enthielt auch das Zitronen-Petitgrainöl Kamphen, Limonen, Citral, Geraniol. Der Nachweis dieses Körpers wurde in der gleichen Weise wie beim Orangen-Petitgrainöl geführt. Weiter berichteten die Verff.<sup>4)</sup> über eine Untersuchung des ätherischen Öles der Zweige der süßen Orange (*Citrus aurantium* Risso), von dessen chemischer Beschaffenheit bisher nichts

1. Schimmel & Co., Herbatbericht 1905, 26. 2. Ebenda. 3. Bericht von Rouse-Bertrand Fils, Grass 1904, 85. 4. Ebenda.

bekannt war. Das verarbeitete Öl war von gelber Farbe und besaß folgende physikalische Konstanten:  $d_{15}^{\circ}$  0,8602,  $\alpha_D + 56^{\circ} 46'$ ,  $n_D^{20}$  1,472. Der Gehalt an Citral, welcher Körper durch das bei  $163^{\circ}$  schmelzende Semikarbazon und das Naphthocinchoninsäurederivat vom Smp.  $197^{\circ}$  identifiziert wurde, betrug 4 %. An Estern enthielt das Öl 4,1 %, berechnet auf  $C_{10}H_{17}COOCH_3$ , an Gesamtalkoholen 19,7 % ( $C_{10}H_{18}O$ ). Davon entfallen auf Geraniol 12,7 %. Dieser Alkohol wurde mit Hilfe seiner Phtalsäureverbindung dem Öl entzogen und dann durch die Chlorcalciumverbindung gereinigt. Das reine Geraniol siedete bei  $110^{\circ}$  (10 mm Druck). Von Terpenen wurden im Öl d-Kamphen und Limonen aufgefunden. Der Nachweis des ersteren erfolgte durch die Überführung des unterhalb  $165^{\circ}$  siedenden Ölanteils in Isoborneol nach der Vorschrift von Bertram und Walbaum. Das aus Petroläther umkristallisierte Isoborneol schmolz im geschlossenen Röhrchen bei  $212^{\circ}$ . In der oberhalb  $170^{\circ}$  destillierenden Terpenfraktion wurde das Limonen durch das bei  $104^{\circ}$  schmelzende Tetrabromid identifiziert. In einer Fraktion vom Sdp.  $84^{\circ}$  bis  $88^{\circ}$  (10 mm Druck) war wahrscheinlich Linalool enthalten.

Mit der Prüfung von Mandarinöl beschäftigten sich E. Berté und S. Gulli<sup>1</sup>. Verff. empfehlen von dem zu prüfenden Öle 50 % abzudestillieren und die Drehung des ursprünglichen Öles, des Destillates und des Rückstandes miteinander zu vergleichen. Reines Mandarinöl gibt ein Destillat, das  $3^{\circ}$  bis  $3^{\circ} 10'$  höher und einen Rückstand, der  $3^{\circ} 10'$  bis  $3^{\circ} 30'$  niedriger dreht als das ursprüngliche Öl. Bei verfälschten Ölen fanden Verff. die Drehung des Destillates um  $1^{\circ} 30'$  bis  $2^{\circ} 45'$  höher und die Drehung des Rückstandes um  $1^{\circ} 20'$  bis  $3^{\circ} 58'$  niedriger als die Drehung des ursprünglichen Öles.

Neroliöl. Schimmel & Co.<sup>2</sup> haben eine Anzahl von Orangenblütenölen untersucht, die nach der Zeit ihrer Gewinnung getrennt waren. Dabei wurde eine gewisse Regelmäßigkeit in der Veränderung der Konstanten beobachtet, wie aus nachstehender Tabelle ersichtlich ist:

	Destillat vom	$d_{15}^{\circ}$	$\alpha_D$	$n_D^{20}$	Esterzahl	Löslichkeit
1.	11. Mai—25. Mai	0,8764	+ $2^{\circ} 37'$	1,47803	46,5	Löslich in 1,2 Vol. 80 %igen Alkohols und mehr; Paraffinabscheidung nimmt von 1 zu 4 hin ab.
2.	16. Mai—30. Mai	0,8762	+ $4^{\circ}$	1,47245	44,0	
3.	31. Mai— 2. Juni	0,8745	+ $5^{\circ} 2'$	1,47264	37,1	
4.	3. Juni— 7. Juni	0,8741	+ $5^{\circ} 30'$	1,47186	38,1	

Es konnte demnach mit dem Fortschreiten der Zeit ein allmähliches Sinken des spezifischen Gewichtes und der Esterzahl, sowie eine Zunahme des Drehungsvermögens beobachtet werden.

Über Johanniskrautöl (*Ol. Hyperici e herba c. flor.*) berichtete H. Haensel<sup>3</sup>. Das Kraut und die Blüten des einheimischen

1. d. Schimmel & Co., Herbstbericht 1905, 27.  
3. H. Haensel, Pirna, Bericht 1904, II. Quartal.

2. Ebenda, 51.

*Hypericum perforatum* ergaben bei der Destillation mit gespanntem Wasserdampf 0,0928 % eines bei niedriger Temperatur wenig Stearopten abscheidenden olivgrünen Öles von saurerer Reaktion und starkem eigentümlichen Geruche  $d_{20}^0 = 0,8703$ ; die Chloroformlösung 1 + 1 des Öles polarisierte  $\alpha_D$  im 25 mm-Rohre  $-1,10^\circ$ ; Säurezahl = 23; Verseifungszahl = 37. In Äther, Chloroform, Petroläther ist das Johanniskrautöl leicht löslich, während es von absolutem Alkohol nur in der Wärme klar gelöst wird. In der Kälte scheidet sich aus der alkoholischen Lösung Stearopten ab.

Im Ingweröl fanden Schimmel & Co.<sup>1</sup> außer den bekannten Kohlenwasserstoffen Kamphen, Phellandren und Zingiberen noch einige sauerstoffhaltige Bestandteile, die für das Aroma des Öles nicht unwesentlich sind, nämlich Cineol, Citral und Borneol. Das untersuchte, von Sch. & Co. selbst aus afrikanischem Ingwer destillierte Ingweröl hatte folgende Konstanten:  $d_{15}^0$  0,8853;  $\alpha_D - 42^\circ 16'$ ;  $n_D^{20}$  1,49262; V. Z. 6,2, V. Z. nach der Acetylierung  $42 = 9,8$  % freien Alkohols der Formel  $C_{10}H_{18}O$ .

*Öl von Inula graveolens* L. Desf. Die in den Mittelmeerlandern weit verbreitete Komposite liefert nach Schimmel & Co.<sup>2</sup> bei der Wasserdampfdestillation ein braunes, grünlich fluoreszierendes Öl;  $d_{15}^0$  0,9754;  $\alpha_D - 36^\circ 40'$ ; S. Z. 8,45; E. Z. 161,3; E. Z. nach Acetylierung 239,38; löslich in 3 bis 3,5 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols unter starker Paraffinabscheidung. Dem Geruche nach zu urteilen enthält das Öl Bornylacetat.

Das ungarische *Oleum Juniperi* ist nach Ströcker<sup>3</sup> den Wacholderölen anderer Länder gleichwertig. Allerdings reinigen kleinere Produzenten die Wacholderbeeren vor dem Einmaischen (das ungarische *Oleum Juniperi* wird nicht durch Destillation mit Wasserdampf, sondern als Nebenprodukt des Wacholderbranntweins gewonnen) nicht gehörig, so daß ein grün gefärbtes Öl erhalten wird. Die besseren Sorten jedoch sind farblos, höchstens schwach gelblich gefärbt von balsamartigem Geruch und etwas bitterlichem Geschmack, der niemals an den des Terpentins erinnert. Das sp. Gew. schwankt zwischen 0,860 und 0,870 (die österreichische Pharmakopöe verlangt 0,870, die deutsche 0,865 bis 0,880). Altes Öl zeigt infolge Oxydation Veränderungen im Geruch und Geschmack und wird dabei minderwertig. Für die Konservierung des Wacholderöles weist Ströcker auf die Wichtigkeit des Ausschlusses der Luft hin.

*Kadinein*, ein ätherisches Öl aus dem nach dem österreichischen Arzneibuche officinellen *Oleum cadinum* gewonnen, besitzt nach H. Haensel<sup>4</sup> folgende Eigenschaften:  $d_{15}^0 = 0,9610$ ;  $\alpha_D = +28,84^\circ$ ; Säurezahl = 8,4; Verseifungszahl = 18,2; Acetylzahl = 88,5. 1 g löst sich in ca. 35 g 80 Vol.-%igen Alkohols.

1. Schimmel & Co., Herbstbericht 1905, 84.  
bericht 1906, 88. 3. Pharm. Post 1905, 236.  
Bericht 1904, IV. Quartal.

2. Ebenda, Frühjahrs-  
4. H. Haensel, Pirna,

Beim Schütteln des Öles mit 5 %iger Natronlauge in der Wärme lösen sich 20 % desselben (Phenole) auf und können durch Kohlensäure aus dieser Lösung wieder abgeschieden werden. Die im rohen Zustande ein bräunlich gelbes Öl darstellenden Phenole wurden mit Wasserdampf rektifiziert und ergaben ein goldgelbes optisch inaktives Öl, welches in 1 %iger Natronlauge klar löslich war. Die alkoholische Lösung der Phenole färbte sich mit wenig Eisenchloridlösung blaviolett, mit einer größeren Menge grünlich.  $d_{15}^0 = 1,0511$ . Der in Natronlauge unlösliche Teil des Öles beginnt unter gewöhnlichem Drucke gegen  $200^0$  C. zu sieden, es gehen aber bis  $200^0$  nur 3,87 % über,  $\alpha_D = -5,48^0$ .

Frakt. II	200—240° C.	beträgt	9,75 %	$\alpha_D = +12^0$ ,
"	III 240—260° "	"	12,20 "	$\alpha_D = +34,92^0$ ,
"	IV 260—275° "	"	24,50 "	$\alpha_D = +46,32^0$ .

Es dürften hier also mindestens zwei Körper vorliegen. Das von Wallach im Öl cadinum nachgewiesene Kadinen scheint im Kadinein nicht enthalten zu sein, wenn nicht in der Fraktion IV das in ätherischen Ölen noch nicht vorgefundene d-Kadinen vorliegt. Bei einer weiteren Bearbeitung des Kadineins erhielt Verf. ein goldgelbes, etwas weniger phenolreiches Öl,  $D_{15}^0 = 0,9452$ ;  $\alpha_D = +30,60$ ; Säurezahl = 0; Verseifungszahl = 13, welches in 35 Teilen 80 Vol.-%igen Alkohols klar löslich war. Beim Schütteln dieses Produkts mit warmer 5 %iger Natronlauge wurden nur 15 % gelöst.

Über *Kiefernsprossenöl* berichtete H. Haensel<sup>1</sup>. Es eignet sich ebenso zu Zimmerduft-Essenzen wie andere Koniferenöle, besitzt einen etwas strengeren Geruch als das Fichtenknospenöl, ist aber billiger als dieses und wird bei Kompositionen sehr gute Dienste leisten. Bei der Destillation der Kiefernsprossen, d. h. der männlichen und weiblichen Blüten der Kiefer *Pinus sylvestris*, wurde das durch Kohobieren des Wassers gewonnene Öl besonders aufgefangen. Während das direkt aus dem Rohmaterial erzielte Kiefernsprossenöl von gelber Farbe ist, zeigt das durch Kohobieren gewonnene eine braune Färbung. Die Konstanten sind: Kiefernsprossenöl direkt gewonnen.  $d_{15}^0 = 0,8839$ ;  $\alpha_D = -22^0$ ; Verseifungszahl = 19,5; Verseifungszahl nach der Acetylierung = 58; 1 g löst sich in 20 g 80 %igem Alkohol klar. Das Öl geht unter normalem Drucke zwischen  $160$  und  $210^0$  C. über. Die 60 % betragende Hauptfraktion von  $165$ — $180^0$  C. polarisiert  $\alpha_D = -24,04^0$ , während  $\alpha_D$  der zwischen  $180$  und  $210^0$  übergehenden Fraktion (21 %) =  $23,10^0$  beträgt. Kiefernsprossenöl durch Kohobieren des Wassers gewonnen.  $d_{15}^0 = 0,9588$ ;  $\alpha_D = -5,44^0$ . Olivgrünes Öl, neutral. Verseifungszahl = 33; Verseifungszahl nach der Acetylierung = 145. 1 g löst sich in 15 g 80 %igem Alkohol (nicht ganz klar).

*Kümmelöl*. Gelegentlich der Ausarbeitung einer Darstellungs-

1. H. Haensel, Pirna, Bericht 1905, I. Quartal.

methode des reinen Carvons haben Schimmel & Co.<sup>1</sup> sich auch mit der Untersuchung der Bestandteile des Kümmelöles beschäftigt und folgende darin bisher unbekannte Körper isoliert: 1. Eine geringe Menge einer narkotisch riechenden Base, die nicht näher untersucht wurde. 2. Bihydrocarvon von nachstehenden Eigenschaften: Sdp. 221° (735,5 mm Druck);  $d_{15}^0$  0,9297;  $\alpha_D - 16^\circ 18'$ ;  $n_D^{20}$  1,47107. Das nach Wallach und Kerkhoff dargestellte Oxim hatte den Smp. 89°. Bei der Kristallisation aus Alkohol wurde die von Wallach gefundene Tatsache, daß sich die zuerst ausgeschiedenen Nadeln beim Stehen in dicke Prismen verwandeln, deutlich beobachtet. Zur weiteren Charakterisierung wurde aus dem Bihydrocarvon nach Wallach mittels Eisessig-Bromwasserstoff und Brom das Dibromid  $C_{10}H_{15}BrO \cdot HBr$  dargestellt, und dessen Schmelzpunkt übereinstimmend mit den Angaben Wallachs zu 69,5° bis 70,5° gefunden. 3. Als dritten Körper haben Sch. & Co. aus einer bei 94° bis 97,5° (6 mm Druck) siedenden Fraktion ( $d_{15}^0$  0,9365;  $\alpha_D - 0^\circ 50'$ ;  $n_D^{20}$  1,48618; V. Z. nach dem Acetylieren 210) Bihydrocarveol isoliert. Zur Reinigung wurde die Fraktion mit Benzoylchlorid unter Zusatz von Pyridin benzoylet, das erhaltene Produkt mit Wasserdampf abdestilliert, und der Rückstand verseift. Der so gewonnene Alkohol hatte folgende Eigenschaften: Sdp. 100 bis 102° (7 bis 8 mm Druck);  $d_{15}^0$  0,9368;  $\alpha_D - 6^\circ 14'$ ;  $n_D^{20}$  1,48364. Diese Eigenschaften sowohl wie sein Geruch zeigten große Ähnlichkeit mit denen des Dihydrocarveols, die Verf. an einem zur Verfügung stehenden Präparat (aus Carvon) folgendermaßen bestimmten:  $d_{15}^0$  0,9343;  $\alpha_D + 18^\circ 0'$ ;  $n_D^{20}$  1,4822. Ferner sprach für diesen Alkohol der Umstand, daß bei der Darstellung des Dihydrocarvons durch Reduktion des Carvons immer etwas Dihydrocarveol erhalten wird. Da das oben nachgewiesene Dihydrocarvon in der Pflanze durch Reduktion des den Hauptbestandteil des Kümmelöls ausmachenden Carvons gebildet sein kann, so war die Gegenwart des Bihydrocarveols nicht unwahrscheinlich. Da das Phenylurethan nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte, wurde versucht, den vorhandenen Alkohol nach Wallachs Vorschrift mit Chromsäure und Eisessig zu Dihydrocarvon zu oxydieren. Das Oxydationsprodukt wurde mehrere Stunden mit Bisulfitlauge geschüttelt, die erhaltene Bisulfitverbindung gereinigt und zerlegt. Das so gewonnene Öl, das reinen Bihydrocarvongeruch hatte, wurde in das Oxim übergeführt, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 88 bis 89° schmolz. Ein Gemenge dieses Oxims und des Oxims aus l-Bihydrocarvon schmolz ebenfalls glatt bei 88 bis 89°. Hieraus folgt, daß der untersuchte Alkohol tatsächlich Dihydrocarveol ist.

*Verfälschungen von Carvon* beobachteten Schimmel & Co.<sup>2</sup> häufiger. Besonders fiel ein Präparat mit folgenden Konstanten

1. Schimmel & Co., *Frühjahrsbericht* 1905, 50.  
 2. Ebenda, *Herbstbericht* 1905, 88.

auf:  $d_{20}^0$  0,9339,  $\alpha_D + 53^\circ 22'$ ,  $n_D^{20}$  1,47811, nicht klar löslich in 30 Vol. 50 %igen Alkohols.

Über ein Öl aus den Blättern von *Laurus Camphora* berichteten Schimmel & Co.<sup>1</sup> Das aus den Blättern eines in einem Garten von Cannes befindlichen Baumes gewonnene Öl roch nach Kardamom und stand auch, wie die Untersuchung ergab, in seiner Zusammensetzung den Kardamomölen nahe. Mit früher untersuchten Destillaten der Blätter von *Laurus Camphora* L. hatte das Öl wenig Ähnlichkeit. Es mag dahingestellt bleiben, worauf diese Unterschiede zurückzuführen sind. Das in einer Ausbeute von etwa 0,52 % erhaltene Öl war farblos und verhielt sich folgendermaßen:  $d_{20}^0$  0,9058;  $\alpha_D - 26^\circ 12'$ ; S. Z. 0,34; E. Z. 8,82; E. Z. nach Acetylierung 46,9; löslich in 1 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols. Das Öl siedete bei 4 mm zwischen 35 und 95°. In den niedrigst siedenden Anteilen wiesen Verff. Pinen nach (Smp. des Nitrobenzylamins 123°); das Vorhandensein von Kampher ist wahrscheinlich, doch gelang dessen Nachweis — durch Überführung in Isoborneol — nicht mit Sicherheit. Weiterhin enthielt das Öl große Mengen Cineol (Smp. der Jodolverbindung 112°). Aus den bei 4 mm oberhalb 76° übergegangenen Ölteilen wurde durch mehrmals wiederholtes Fraktionieren im Vakuum eine zwischen 85 und 86° (5 mm) siedende Hauptfraktion ( $\alpha_D - 58^\circ 23'$ ) erhalten, die etwa 10 % der angewandten Ölmenge ausmachte und, wie die weitere Untersuchung ergab, aus l-Terpineol bestand, das durch sein Phenylurethan (Smp. 113°), sowie durch das Nitroschlorid (Smp. 112°) näher charakterisiert wurde. Durch Impfen der stark abgekühlten Fraktion mit festem Terpeneol und längeres Stehenlassen in der Kälte wurde Terpeneol vom Smp. 35° erhalten.

Über Verfälschungen des Lavendelöles berichteten Schimmel & Co.<sup>2</sup> und gaben die Konstanten von einer Reihe gefälschter Öle an. Ferner gaben Sch. & Co. die Konstanten der wichtigsten Fälschungsmittel an, welche folgende sind:

	$d_{20}^0$	$\alpha_D$	Estergehalt	Löslichkeit in 70 %igem Alkohol
Lavendelöl, rein	0,882 bis 0,895	$-8^\circ$ bis $-9^\circ$	90 bis 40 u. m. % Linalylacetat	Lösl. in 2–3 Vol. u. m., event. geringe Opaleszenz Unlöslich
Terpentinöl	0,865 bis 0,876	amerik. rechts franz. links	Alle Öle haben nur niedrige Ver-seifungszahlen	Lösl. in 1,5–3 Vol. u. m. Lösl. in 1–2 Vol. u. m. Unlöslich
Spiköl	0,905 bis 0,915	rechts		
Spanisches Lavendelöl	über 0,90	meist schwach links		
Boesmarinöl	0,900 bis 0,920	rechts		

Terpentinöl vermindert spezifisches Gewicht und Löslichkeit; außerdem wird die Drehung beeinflusst, und zwar durch das links-

1 Schimmel & Co., Frühjahrsbericht 1905, 84.

2. Ebenda 52.

drehende französische Terpentinsel ( $\alpha_D - 20^\circ$  bis  $-40^\circ$ ) erhöht, durch das rechtsdrehende amerikanische ( $\alpha_D$  bis  $+15^\circ$ ) verringert. Spiköl erhöht das spezifische Gewicht und drückt die Drehung herab, die Löslichkeit bleibt unverändert. Spanisches Lavendelöl verhält sich wie Spiköl, beeinflusst aber die Drehung weniger stark. Rosmarinöl ruft ebenfalls ähnliche Veränderungen wie Spiköl hervor, macht das Lavendelöl aber schlechter löslich. Durch alle angeführten Zusätze wird der Estergehalt stark vermindert. Mit welcher Sachkenntnis die Verfälschung in einzelnen Fällen betrieben wird, bewies die nähere Untersuchung zweier Ölproben. Sie ergab nämlich das interessante Resultat, daß den Ölen außer spanischem Lavendelöl auch noch Bernsteinsäureäthylester zugesetzt worden war, um durch die Erhöhung des Estergehalts ersteren Zusatz zu verdecken.

Über das Öl von *Lavandula Stoechas* berichteten Schimmel & Co.<sup>1</sup>. Das aus trockenen Blüten von *Lavandula Stoechas* L. in einer Ausbeute von 0,755 % gewonnene Öl war von gelbbrauner Farbe und besaß einen stark kampferartigen Geruch.  $d_{15}^\circ 0,9620$ ;  $\alpha_D + 35^\circ 30'$ ;  $n_D^{20} 1,47909$ ; S.Z. 5,16; E.Z. 13,1; löslich in 2 Vol. 70 %igen Alkohols und mehr, die verdünnte Lösung opalisiert infolge Paraffinabscheidung. Aus dem Öl gelang es Kampfer zu isolieren (Schmp.  $175-175,5^\circ$ ); sein Oxim schmolz bei  $117-118^\circ$ ,  $[\alpha]_D$  in alkoholischer Lösung  $-41,6^\circ$ ; Semikarbazon Schmp.  $231^\circ$ .

Zur Kenntnis der ätherischen Öle von Lebermosen; von K. Müller<sup>2</sup>. Die Untersuchungen betrafen die ätherischen Öle aus den Jungermanniaceen *Mastigobryum trilobatum* L., *Leioscyphus Taylori* Hook., *Madotheca lavigata* Schrad. und *Alicularia scalaris* Corda. Die Öle haben gemeinsam: hohes spezifisches Gewicht, hohe Siedetemperatur und schwere Flüchtigkeit. Trotz eines nicht unbedeutenden Gehaltes an ätherischem Öl besitzen manche Lebermosarten gar keinen Geruch. In *Blasia* und *Anthoceros* wurden keine ätherischen Öle nachgewiesen. Der Ölgehalt in den untersuchten Arten betrug 1,0–1,6 %. Die Öle aus den verschiedenen Mosen sind untereinander chemisch verschieden. Sie bestehen aus einem Gemenge von Terpenen und Terpenalkoholen oder Sesquiterpenalkoholen, die mit keinem der bekannten Kohlenwasserstoffe oder Alkohole identisch sind.

Über einen neuen Aldehyd im Lemongrasöl berichteten Schimmel & Co.<sup>3</sup>. Das Vorhandensein sehr geringer Mengen eines dem Citral isomeren Aldehyds im Lemongrasöl vermutete bereits Doebner<sup>4</sup>. Sch. & Co. ist es gelungen, einen schärferen Nachweis für die Gegenwart eines zweiten Aldehyds der Formel  $C_{10}H_{16}O$  im Lemongrasöl zu erbringen und zwar wurde ein Aldehyd von der Formel  $C_{10}H_{16}O$  erhalten, der bei  $68^\circ$  (6 mm Druck)

1. Schimmel & Co., Herbstbericht 1905, 40

2. Zeitschr. f. phy-

siolog. Chem. 1905, 299.

3. Schimmel & Co., Herbstbericht 1905, 42.

4. Ber. d. D. chem. Ges. 1898, 1891.

siedete und das spez. Gewicht 0,9081 (15°),  $n_{D20}^{\circ}$  1,45611 und  $\alpha_D + 0^{\circ}50'$  besaß. Außerdem wurde in dem Öle noch das Vorhandensein von n-Decylaldehyd nachgewiesen.

Als Verfälschungsmittel von Lemongrasöl hat Parry<sup>1</sup> Citronellöl beobachtet. Das untersuchte Öl, das schon durch den Geruch die Verfälschung vermuten ließ, zeigte folgende Konstanten: Spez. Gew. 0,901 bei 15°,  $\alpha_D - 5^{\circ}$ ,  $n_{D20}^{\circ}$  1,4835, scheinbarer Citralgehalt (mit Natriumbisulfit) bestimmt 62 %. Die aus dem Öl mit Natriumbisulfit abgeschiedenen und sodann regenerierten Aldehyde besaßen das spez. Gewicht 0,886 und  $n_{D20}^{\circ}$  1,4789, Werte, die zwischen denen von Citral und Citronellal liegen. Ein einheitliches Naphtocinchoninsäurederivat konnte nicht erhalten werden, die Verbindung schmolz im Gegensatz zu Citrylnaphtocinchoninsäure ganz unregelmäßig. Die nicht aldehydischen Anteile des Öles zeigten ebenfalls erhebliche Unterschiede von denen eines zum Vergleich herangezogenen reinen Öles. Während letztere mehr einen süßlichen an Geranylester erinnernden Geruch besaßen, wiesen die des verfälschten Öles einen typischen Geraniolgeruch auf; durch die Bestimmung des Ester- und Alkoholgehaltes ergab sich dann auch, daß das verfälschte Öl reicher an alkoholischen Bestandteilen war, als das reine. Die Menge des zugesetzten Citronellöles schätzte Parry im vorliegenden Falle auf mindestens 30 %, doch glaubt er, daß geringere Zusätze neuerdings häufiger vorkommen, da er in der letzten Zeit wiederholt Lemongrasöle in den Händen hatte, die durch ihren eigentümlichen Geruch auffielen, wenn auch sonst keine Anhaltspunkte für eine Verfälschung gegeben waren.

Über einige normale, rechtsdrehende Linaloöle berichteten Schimmel & Co.<sup>2</sup> In drei Mustern von Linaloöl wurden folgende Konstanten ermittelt: Öl I:  $d_{15}^{\circ}$  0,8816;  $\alpha_D + 6^{\circ}3'$ ; E. Z. 20,0; S. Z. 1,7;  $n_{D20}^{\circ}$  1,46309; löslich in 1,6 Vol. 70 %igen Alkohols und mehr. Öl II:  $d_{15}^{\circ}$  0,8783;  $\alpha_D + 8^{\circ}$ ; S. Z. 1,4; E. Z. 3,5;  $n_{D20}^{\circ}$  1,46149; löslich in 2,0 Vol. 70 %igen Alkohols und mehr. Öl III:  $d_{15}^{\circ}$  0,8801;  $\alpha_D + 2^{\circ}54'$ ; S. Z. 1,3; E. Z. 3,74; löslich in 1,6 Vol. 70 %igen Alkohols und mehr. Durch die nähere chemische Untersuchung des unter I angeführten Öles, die sich nur auf die darin enthaltenen Alkohole erstreckte, wurde festgestellt, daß das rechtsdrehende Linaloöl — abgesehen von der optischen Drehung — dieselben für den Geruch wichtigen Bestandteile wie linksdrehendes Linaloöl hat. Auch die prozentische Zusammensetzung dürfte bei beiden Ölen dieselbe sein. Außer zwei für den Geruch des Öles belanglosen Terpenen und einem Sesquiterpen sind im linksdrehenden Linaloöl vorhanden: l-Linalool, Geraniol, Methylheptenon und d-Terpineol vom Schmp. 35° ( $\Delta_1$ -Terpen-8-ol).

Bergmelissenöl, das ätherische Öl von *Melissa Calamintha*, stellten Schimmel & Co.<sup>3</sup> wiederum her und fanden folgende Konstanten:  $d_{15}^{\circ}$  0,8771,  $\alpha_D - 16^{\circ}57'$ ,  $n_{D20}^{\circ}$  1,4911, S. Z. 0, E. Z. 8,3, E. Z.

1. Chemist and Drugg. 1905, 140.

2. Schimmel & Co., Herbst-

bericht 1905, 44.

3. Schimmel & Co., Herbstbericht 1905, 11.



nach der Acetylierung 38,95. In 10 Vol. 90 %igen Alkohols löste sich das Öl nicht klar.

Über *französisches Pfefferminzöl* berichteten Schimmel & Co.<sup>1</sup>. In verschiedenen Gegenden Südfrankreichs wird Pfefferminze in beachtenswerten Mengen gebaut und daraus ein Öl destilliert, das sich in Frankreich großer Beliebtheit erfreut. Sch. & Co. erhielten vor kurzem drei derartige Öle mit folgenden Eigenschaften:

	I.	II.	III.
ds*	0,9249	0,9108	0,912
α <sub>D</sub>	— 5° 20'	— 17° 46'	— 35° 18'
Esthermenthol	9,95 %	10,32 %	20,81 %
Gesamtmenthol	45,75 „	50,82 „	69,26 „
Löslichkeit	Unlös. in 10 Vol. 70 %igen Alkohols. Löslich in 1,1 Vol. 80 %igen Alkohols, bei mehr als 3 Vol. Opaleszenz resp. Trübung.	Unlös. in 10 Vol. 70 %igen Alkohols. Löslich in 1,2 Vol. 80 %igen Alkohols, bei mehr als 4 Vol. Opaleszenz.	Löslich in 3,5 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols, die verdünnte Lösung opalis. schwach infolge Paraffinabscheidung.

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, weichen die Öle von einander ab und unterscheiden sich auch wesentlich vom englischen und amerikanischen Destillat, denen Öl III noch am nächsten steht. Die Unterschiede zwischen den drei angeführten Ölen sollen von dem verschiedenen Reifezustand der Pflanzen herrühren. Sch. & Co. glauben aber, daß auch die Bodenverhältnisse hierfür von Bedeutung sind.

*Sizilianisches Pfefferminzöl* untersuchten Umney und Bennett<sup>2</sup>. Verff. untersuchten zwei Destillate von frischem Kraut gewonnen, das erste im Juli von in voller Blüte befindlichen Pflanzen, das zweite von Kraut, das nach dem ersten Schnitt noch nicht wieder zur vollen Entwicklung gelangt war. Das erste Öl ergab folgende Konstanten: Spez. Gewicht = 0,908, α<sub>D</sub> = — 14°, Gesamtmenthol 40 %, freies Menthol 36,2 %, Ester 4,8 % als Menthylacetat berechnet. Das Öl war löslich in 4 Vol. 70 %ig. Alkohols, aber erstarrte nicht im Kältegemisch. Das zweite Öl hatte folgende Eigenschaften: Spez. Gew. = 0,920, α<sub>D</sub> = — 23°, Gesamtmenthol 70,5 %, freies Menthol 47,4 %, Ester (Menthylacetat) 29,4 %. Das Öl war trotz Rektifikation in 70 %ig. Alkohol nicht löslich.

*Myrtenol*, ein neuer Terpenalkohol des ätherischen Myrtenöles; von H. v. Soden und Fr. Elze<sup>3</sup>. Bei der fabrikatorischen Gewinnung der niedrig siedenden (etwa 160–180°) Anteile des ätherischen spanischen Myrtenöles, welche hauptsächlich aus Cineol und Terpenen bestehen und unter der Bezeichnung Myrtol eine dem Eukalyptol analoge Verwendung in der Medizin finden, erhält man

1. Schimmel & Co., *Frühjahrsbericht* 1905, 66.  
Drugg. 1905, 945.

3. Chem. Ztg. 1905, 1081.

2. Chem. and

die höher siedenden Bestandteile dieses Öles als Nebenprodukt. Diese sind die spezifischen Träger des Myrtengeruches und bestehen hauptsächlich aus den Estern (Essigsäureester) eines neuen Terpenalkohols  $C_{10}H_{18}O$ , den die Verff. Myrtenol nennen. Zu seiner Gewinnung werden die hochsiedenden Abfallprodukte im Vakuum wiederholt fraktioniert, die Mittelfraktion wird mit alkoholischem Kali kalt verseift, rektifiziert, in den sauren Phtalsäureester übergeführt, dieser gereinigt, mit alkoholischem Kali verseift und der mit Wasserdampf abgetriebene Alkohol im Vakuum fraktioniert. Das so erhaltene Myrtenol bildet ein dickflüssiges, farbloses Öl von eigentümlichem Myrtengeruch. Es siedet unter Atmosphärendruck (751 mm) bei  $220-221^{\circ}$ , im Vakuum (3,5 mm) bei  $79,5-80^{\circ}$ , spezifisches Gewicht bei  $15^{\circ} = 0,985$ , optische Drehung im 10 mm-Rohr  $+ 49^{\circ} 25'$ . Mit Essigsäureanhydrid wird es quantitativ verestert. Entsprechend seinem bis jetzt beobachteten Verhalten in chemischer und physikalischer Beziehung dürfte das Myrtenol ein primärer zyklischer Terpenalkohol mit einer Kohlenstoffdoppelbindung sein.

Über eine narkotisch riechende Base aus dem *Patchouliöl*, welche Schimmel & Co.<sup>1</sup> isoliert hatten, berichteten Verff.<sup>2</sup> noch, daß aus einer konzentrierten salzsauren Lösung dieser Base in beträchtlicher Menge lange Nadeln auskristallisierten, welche nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol bei  $147,5-148,5^{\circ}$  schmolzen. Das daraus leicht erhaltbare Platin-Doppelsalz schmolz bei  $175^{\circ}$ . Die Elementaranalyse ergab für die Formel  $C_{14}H_{23}NO \cdot HCl$  stimmende Werte; über die Konstitution kann jedoch noch nichts näheres gesagt werden.

*Einige neue, im Rosenöl vorkommende Verbindungen* konnten H. v. Soden und W. Treff<sup>3</sup> feststellen. Nerol  $C_{10}H_{18}O$ , dieser bereits im Neroli- und Petitgrainöl nachgewiesene Terpenalkohol von angenehmem Rosengeruch ist auch im Rosenöl vorhanden, zu etwa 5–10%. — Eugenol  $C_{10}H_{18}O_2$ , das aus dem Rosenöl erhaltene (etwa 1%) Phenol ist identisch mit dem gewöhnlichen Nelken-Eugenol. — Sesquiterpenalkohol  $C_{15}H_{26}O$ , er hat viel Ähnlichkeit mit dem im Cassiablütenöl aufgefundenen Farnesol, mit dem er vielleicht identisch ist. Er bildet ein dünnflüssiges, farbloses Öl von schwachem blumigem Geruch und ist zu etwa 1% vorhanden.

*Über die Bestandteile des Rosenöles*; von M. v. Waldheim<sup>4</sup>.

Über Substitutionen von *Rosmarinöl* durch Kampferölfractionen berichteten Schimmel & Co.<sup>5</sup> mehrfach. Drei Muster derartiger Fälschungsprodukte besaßen folgende Eigenschaften:  $d_{15}^{\circ} 0,8860$ ;  $\alpha_D + 4^{\circ} 23'$ ; löslich in 4–5 Vol. u. m. 90%igen Alkohols,  $d_{15}^{\circ} 0,8869$ ;  $\alpha_D + 25^{\circ} 30'$ ; löslich in 0,4 Vol. u. m. 90%igen Alkohols (schwache Opaleszenz),  $d_{15}^{\circ} 0,9053$ ;  $\alpha_D + 24^{\circ} 18'$ ; löslich in 0,5 Vol. u. m. 90%igen Alkohols. Wie hieraus ersichtlich ist, sind der-

1. Dies. Bericht 1904, 376. 2. Schimmel & Co., Frühjahrsbericht 1905, 62.  
3. Ber. d. D. chem. Ges. 1904, 1094. 4. Zeitschr. d. allg. Österr. Apoth.-  
Ver. 1905, 653 u. 657. 5. Schimmel & Co., Frühjahrsbericht 1905, 69.

artige Fälsifikate leicht zu erkennen, da sie in mindestens einer der für das Rosmarinöl charakteristischen Eigenschaften ( $d_{15}^0$  0,900 bis 0,920;  $\alpha_D$  rechts, bis + 15°; löslich in 0,5 Vol. u. m. 90%igen Alkohols) abweichen. Bei dem zuletzt angeführten Öle, das bezüglich des spezifischen Gewichts und der Löslichkeit dem Rosmarinöl entspricht, wird die hohe Drehung zum Verräter, die also auch zu beachten ist. Meist macht auch schon der Geruch die Kampferölfraction kenntlich.

*Oleum Sabinae*; von E. F. Ziegelmann<sup>1</sup>. Nach der amerikanischen Pharmakopöe soll das Sadebaumöl durch Destillation der Zweigspitzen von Juniperus Sabina gewonnen werden; in Belgien destilliert man das Öl aus den frischen Nadeln, in Griechenland aus den frischen Zweigen, in Spanien aus den Nadeln und Früchten, nach der portugiesischen Pharmakopöe aus der ganzen Pflanze. Verf. hat 43,35 kg Sadebaumzweige, die er von einem New-Yorker Hause bezogen hatte, der Destillation mit Wasserdampf unterworfen; beim Stehen des wässerigen Destillats schieden sich 7,3 g ätherisches Öl ab; beim Ausschütteln des Wassers (nach dem Abhebern des Öles) mit Petroläther wurden weitere 17,23 g abgeschieden, sodaß eine Gesamtausbeute von 24,64 g = 0,0568% resultierte. Das direkt auf dem Wasser abgeschiedene Öl war hellgelb und besaß einen angenehmen, terpentinartigen Geruch, das durch Ausschütteln gewonnene war etwas dunkler gefärbt, im Geruch aber dem ersten gleich. Auch die spezifischen Gewichte beider Öle (0,91329 bzw. 0,913315 bei 25°) zeigten kaum einen Unterschied. Das zuerst erhaltene Öl war optisch inaktiv, löste sich in gleichen Teilen 90%igen, in 16 Teilen 80%igen, aber noch nicht in 20 Teilen 70%igen Weingeistes. Säurezahl = 6,538 bzw. 7,33, Esterzahl = 109,1 bzw. 111,9, Verseifungszahl = 115,73 bzw. 119,23. Das mit Petroläther ausgeschüttelte Öl zeigte nach der Rektifikation dieselben Eigenschaften (auch in der Farbe) wie das direkt ausgeschiedene; es war ebenfalls optisch inaktiv.

*Salbeöl, Muskateller*. Aus den frischen Blüten und Stengeln der in Miltitz gezogenen Pflanze, *Salvia Sclarea* L., erhielten Schimmel & Co.<sup>2</sup> bei der Destillation 0,117% eines hell-olivgrünen Öles von eigenartigem Geruch. Die sonstigen Eigenschaften dieses Öles waren folgende;  $d_{15}^0$  0,9209;  $\alpha_D$  — 23° 28';  $n_{D20}^0$  1,47724; S.Z. 0,9; E.Z. 153,0; E.Z. nach Acetylierung 154,9; löslich in 1,5 Vol. 80%igen Alkohols mit geringer Opaleszenz, bei weiterem Zusatz Trübung unter Paraffinabscheidung; mit 90%igem Alkohol anfangs klar mischbar, bei Zusatz von ca. 3 Vol. und mehr Trübung unter Paraffinabscheidung.

*Hollunderblütenöl*. Das aus dem Hollunderblütenöl sich abscheidende Stearopten besteht nach H. Haensel<sup>3</sup> aus Palmitinsäure und dem gesättigten Kohlenwasserstoff Tricosan.

Die Forderung, daß *ostindisches Sandelholzöl* ein Drehungs-

1. Pharm. Rev. 1905, 22.  
1905, 61.

2. Schimmel & Co., Herbsterbericht  
3. Bericht von H. Haensel, Pirna 1905, I. Quartal.

vermögen von mindestens  $-17^{\circ}$  besitzen soll, glauben Schimmel & Co.<sup>1</sup> nicht streng aufrecht erhalten zu dürfen, da sie aus 22500 kg Sandelholz ein Destillat erhielten mit folgenden Eigenschaften:  $d_{15}^0$  0,9794,  $\alpha_D - 16^{\circ} 30'$ , S.Z. 3,5, E.Z. 17,4 = 6,8 % Estersantalol, E.Z. nach Acetylierung 199,4 = 92,1 %  $C_{15}H_{24}O$ . Das Öl war in etwa 4,5 Vol. 70 %igen Alkohols löslich und zwar mit geringer Opaleszenz.

*Über Verfälschungen des Öles von Sandelkapseln* berichteten Schimmel & Co.<sup>2</sup>. Von vier untersuchten Ölen erwiesen sich zwei als ganz erheblich verfälscht. Die Eigenschaften dieser beiden Öle waren folgende: I.  $d_{15}^0$  0,9717;  $\alpha_D - 7^{\circ} 45'$ ; S.Z. 1,53; E.Z. 42,29; E.Z. nach Acetylierung 211,76; unlöslich in 10 Vol. 70 %igen Alkohols; löslich in ca. 2 Vol. 80 %igen Alkohols, bei mehr alsbald Trübung; löslich in jedem Verhältnis in 90 %igem Alkohol. II.  $d_{15}^0$  0,9794;  $\alpha_D + 2^{\circ} 31'$ ; S.Z. 2,15; E.Z. 49,0; E.Z. nach Acetylierung 179,0; unlöslich in 10 Vol. 70 %igen Alkohols; löslich in ca. 1,5–2 Vol. 80 %igen Alkohols, bei stärkerer Verdünnung (ca. 10 Vol.) Opaleszenz resp. Trübung. Eine etwas eingehendere Untersuchung wurde bei Öl I vorgenommen. Sie ergab das interessante Resultat, daß dem Öl etwa 25 % Rizinusöl zugesetzt worden waren. Das aus dem Sandelöl durch mehrmalige Behandlung mit 70 %igem Alkohol abgeschiedene Öl hatte das spezifische Gewicht 0,9411 ( $15^{\circ}$ ) und die Esterzahl 149,1; es löste sich in 1–2 Vol. und mehr 90 %igen Alkohols, war aber in überschüssigem Petroläther unlöslich; bei der Salpetersäureprobe trat der Geruch nach Oenanthylsäure auf. Die letztere Reaktion sowie die Art der Löslichkeit waren beweisend für die Identität des abgeschiedenen Öls mit Rizinusöl. Zur Prüfung auf fettes Öl leistet auch die Wasserdampfdestillation gute Dienste. Sch. & Co. haben sowohl das reine Öl als auch die beiden Mischungen einer je zehnstündigen Destillation unterworfen, und die Menge des Rückstandes, sowie dessen Säure- und Esterzahl und die Löslichkeit in 90 %igem Alkohol und in Petroläther bestimmt. Aus der Tabelle ist der Wert einer derartigen Destillation für den Nachweis von fettem Öl ohne weiteres ersichtlich. Rizinusöl gibt sich dabei durch seine Unlöslichkeit in Petroläther zu erkennen, während der Rückstand bei Anwesenheit eines anderen fetten Öles in 90 %igem Alkohol unlöslich ist.

(Tabelle s. folgende Seite.)

*Über eine Verfälschung von Sandelholzöl*, welches in Kapseln gefüllt bezogen war, berichtete G. Wendt<sup>3</sup>. Die Konstanten des Öles wurden wie folgt ermittelt: Spez. Gew. 0,981 ( $15^{\circ}$ ), optische Drehung im 100 mm-Rohr  $-3^{\circ}$ , Santalolgehalt 71,87 %, E.Z. 8,4, S.Z. 2,8.

*Sellerieöl* stellte H. Haensel<sup>4</sup> aus dem frischen Kraute, so-

1. Schimmel & Co., Herbstbericht 1905, 64.  
jahrsbericht 1905, 73. 3. Pharm. Ztg. 1905, 896.

2. Ebenda, Früh-  
4. H. Haensel,

Pirna, Bericht 1905, IV. Quartal.

	Reines ostindisches Sandelholzöl	Dasselbe Öl + 25% Rizinusöl	Dasselbe Öl + 20% Rizinusöl und 30% westindisch. Sandelöl
$d_{15}^0$	0,9806	0,9762	0,9736
$n_D^{20}$	— 17° 8'	— 11° 49'	— 1° 38'
S.Z.	4,47	4,15	3,26
E.Z.	11,91	56,17	41,51
E.Z. nach Acetylierung	203,02	233,16	186,67
Löslichkeit in Alkohol	Löslich in ca. 3,5 Vol. 70%igen Alkohols u. m	Unlöslich in 10 Vol. 70%igen Alkohols. Löslich in 1,5–2 Vol. 80%igen Alkohols u. m.	Unlöslich in 10 Vol. 70%igen Alkohols. Löslich in 2–2,5 Vol. 80%igen Alkohols u. m.
Wasserdampfdestillationsrückstand nach zehnstünd. Destillation	8,6%	26,76%	22,0%
S.Z.	3,38	2,5	3,39
E.Z.	4,93	162,5	164,61
Löslichkeit in 90%igen Alkohol	Löslich in jedem Verhältnis	Leicht löslich, die verdünnte Lösung zeigt minimale Opaleszenz	Löslich in 1–1,5 Vol. u. m.
Löslichkeit in Petroläther	Löslich in jedem Verhältnis	Anfangs klar löslich, beim Verdünnen alsbald Ölabscheidung	Anfangs klar löslich, beim Verdünnen alsbald Ölabscheidung

wohl aus Blättern als Stengeln bestehend, dar. Die Ausbeute betrug 0,034 % und lieferte ein neutrales Öl von grünlich gelber Farbe, das den ausgezeichneten Geruch der Selleriewurzel besaß, dem Selleriesamenöl also nicht ähnelte. Seine Dichte wurde bei 15° C. bestimmt mit 0,8712, die optische Drehung  $\alpha_D$  mit + 59,48°; Säurezahl = 0, Verseifungszahl = 42. Ein Gewichtsteil des Öles löste sich in ca. 40 Gewichtsteilen 80 Vol.-%igen oder in 5 Gewichtsteilen 90 Vol.-%igen Alkohol beiderseits nicht ganz klar.

Öl von *Tanacetum boreale* stellten Schimmel & Co.<sup>1</sup> aus frischem Kraut her. Das erhaltene Destillat (Ausbeute 0,117 %) verhält sich etwas anders als das früher<sup>2</sup> aus halbtrockenem Kraut gewonnene Öl. Es ist etwas dickflüssiger, von grünbrauner Farbe und besitzt starken Thujongeruch;  $d_{15}^0$  0,9603; Drehungsvermögen der dunklen Farben wegen nicht bestimmbar;  $n_D^{20}$  1,49167; S.Z. 30,47; E.Z. 40,55; nicht löslich in 10 Vol. 70%igen Alkohols; löslich in 2 Vol. 80%igen Alkohols, bei weiterem Zusatz Trübung unter Paraffinabscheidung; mit 90%igem Alkohol mischbar, bis bei Zusatz von 0,8 Vol. und mehr Trübung durch Paraffinabscheidung eintritt.

Zur Bezeichnung der Terpentinoile; von Utz.<sup>3</sup>

1. Schimmel & Co., Herbstbericht 1905, 66.  
581.

2. Dies. Bericht 1904,

3. Pharm. Centralh. 1905, 681.

*Zum Nachweis von Petroleum und Kienöl im Terpentinöl* empfiehlt Mc. Candles<sup>1</sup> folgende Methoden: 100 ccm Öl werden allmählich unter gutem Schütteln und event. Kühlung mit 50 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Nach beendiger Reaktion fügt man 25 ccm Wasser hinzu und unterwirft das Gemisch der Wasserdampfdestillation. Sobald das Destillat, Öl und Wasser, 100 ccm beträgt, unterbricht man die Destillation, trennt das Öl vom Wasser und ermittelt Menge und Refraktometerzahl des Öles, das nunmehr mit dem gleichen Volumen rauchender Schwefelsäure behandelt wird. Das Gemisch wird in kaltes Wasser gegossen und das abgeschiedene Öl in derselben Weise mit Wasserdampf destilliert, wie das erste Mal. Ebenso verfährt man ein drittes Mal unter Anwendung des doppelten Volumens rauchender Schwefelsäure. Bei reinen Terpentin- und Kienölen betrug die Refraktometerzahl bei 25° mit dem Zeißschen Butterrefraktometer bestimmt nie unter 30, während ein Petroleumgehalt der Öle die Zahl stark beeinflusste, die schon bei 1% Verfälschungsmittel nach der dritten Polymerisation auf 25 und durch weitere Polymerisation bis 22 sank. Harzöle werden durch die Liebermann-Storcksche Probe ermittelt. Um Kienöl in Terpentinöl nachzuweisen, werden, nachdem die Abwesenheit von Petroleum festgestellt ist, 100 ccm des Öles vorsichtig destilliert und die Refraktion der ersten 0,5 ccm des Destillates bestimmt. Sie beträgt bei reinen Terpentinölen 60–63 (25°), bei Gegenwart von Kienöl unter 60. Sind hierdurch keine Anhaltspunkte für eine Verfälschung gegeben, so destilliert man weiter und beobachtet die Refraktometerzahlen des 97. und 98. Kubikzentimeters, da bei Kienölen, welche keine niedrige Anfangszahlen zeigen, fast stets die Refraktion der Endmenge hoch ist. Bei reinem Terpentinöl beträgt diese höchstens 77, während mit Kienöl verfälschte Öle Zahlen zwischen 77 und 90 aufweisen.

*Zum Nachweis der Verfälschung von Terpentinöl mit Pinolin (Harzessenz);* von E. Valenta<sup>2</sup>. Verf. fand, daß das Lichtbrechungs- und Drehungsvermögen der in Betracht kommenden Fraktionen kaum zur Erkennung eines Pinolinzusatzes zum Terpentinöl herangezogen werden können. Wohl aber zeigen die Fraktionen des Pinolins die Herzfeldsche Schwefligsäurereaktion (Gelbfärbung beim Schütteln mit Schwefligsäurelösung), die bekanntlich auch Kienöl gibt. Zum Nachweis von Pinolin in Terpentinöl fraktioniert man das Öl und verwendet die unter 160° übergehenden Anteile zu folgenden Reaktionen: Die bis 160° überdestillierten Anteile des Pinolins geben mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure versetzt eine intensiv grüne Färbung; ein Teil, mit 1–2 Teilen einer 6%igen Lösung von Jod in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff versetzt, gibt beim Erwärmen intensiv grüne bis olivgrüne Färbungen. Die Kienöle haben nach Verf. sämtlich höhere Lichtbrechungsvermögen als reine Terpentinöle. Als unterscheidende Reaktion zwischen Kienöl und

1) Journ. Americ. Chem. Soc. 1904, 981.

2. Chem.-Ztg. 1905, 807.

Terpentinöl kann man folgende anwenden: Schüttelt man gleiche Volumina 1 %ig. Goldchloridlösung und Terpentinöl und erhitzt die Mischung 1 Minute im Wasserbade, so zeigen reine Terpentinöle nur in der Ölschicht eine Ausscheidung von Gold, während die Lösung selbst nicht entfärbt wird. Kienöle und Pinolin entfärben die Goldlösung vollkommen.

*Öle von Tetranthera polyantha var. citrata* Nees. Von diesem zu den Lauraceen gehörigen, im tropischen Asien verbreiteten Baum, der in Java unter dem Namen »Ki-Lemolo« bekannt ist, wurden an Schimmel & Co. Rinde und Blätter gesandt, die sie getrennt der Destillation unterwarfen. Die hierbei erhaltenen Öle waren von angenehmem Aroma und folgendermaßen beschaffen: Rindenöl (Ölausbeute 0,81 %). Das zitronengelbe Öl hatte ein spezifisches Gewicht von 0,8904 und eine Drehung,  $\alpha_D$ , von  $+10^{\circ}11'$ ; es löste sich in etwa 1 Vol. u. m. 80 %igen Alkohols. Wie ein diesbezüglicher Versuch ergab, sind in dem Öle Aldehyde zugegen, und zwar wahrscheinlich ein Gemenge von Citral und Citronellal (Smp. der Naphtocinchoninsäure 220–225°). Blätteröl (Ölausbeute 5,42 %): hellgelb;  $d_{15}^0$  0,9042;  $\alpha_D$   $-15^{\circ}41'$ ; löslich in 2,5–3 Vol. u. m. 70 %igen Alkohols. Im Gegensatz zum Rindenöl scheint im Blätteröl nur Citral (Smp. der Naphtocinchoninsäure 198–200°) enthalten zu sein, dessen Menge etwa 30%, beträgt; in den nichtaldehydischen Anteilen wurde Cineol nachgewiesen (Smp. der Jodolverbindung  $111^{\circ}$ )<sup>1</sup>.

*Über das ätherische Öl des Holzes von Thuya articulata aus Algier*; von Émilien Grimal<sup>2</sup>. Das aus dem Sägemehl der wohlriechenden Knorren von Thuya articulata (Callitris quadrivalvis), einem das Sandarakharz liefernden Baume Algiers, durch Wasserdampfdestillation in einer Ausbeute von 2 % gewonnene ätherische Öl besaß eine dunkel rötlichbraune Farbe und einen phenolartigen Geruch. Es geht zwischen 230 und 306° über, besitzt bei 15° das spez. Gewicht 0,991, dreht in alkoholischer Lösung die Ebene des polarisierten Lichtes nach links und löst sich in allen Verhältnissen in 80 %ig. Alkohol und Chloroform, während es in 70 %igem Alkohol schwer löslich ist. Als Bestandteile des Öles ermittelte Verf. Carvacrol, Thymohydrochinon und Thymochinon.

*Über zwei verfälschte Thymianöle* berichteten Schimmel & Co.<sup>3</sup>. In einem Falle handelt es sich um ein Öl, das mit Terpentinöl verschnitten war; es fiel besonders durch seine mangelhafte Löslichkeit und den niedrigen Phenolgehalt auf. Das Untersuchungsergebnis war folgendes:  $d_{15}^0$  0,8919;  $\alpha_D$   $-2^{\circ}$ ; Phenolgehalt 12,5 %; nicht löslich in 10 Vol. 80 %igen Alkohols, Ausscheidung von Öl an der Oberfläche. Ein anderes, als »weißes« Thymianöl bezeichnetes Muster hatte wahrscheinlich einen bedeutenden Zusatz von Kampferöl erfahren, wie aus seinen Eigen-

1. Schimmel & Co., Frühjahrsbericht 1905, 86. 2. Compt. rendus 139, 927–28. 3. Schimmel & Co., Herbstbericht 1905, 70.

schaften zu schließen ist.  $d_{15}^0$  0,8927;  $\alpha_D + 12^0$ ; Phenolgehalt ca. 12 %; löslich in 7–8 Vol. 80 %igen Alkohols und mehr. Da die »weißen« Thymianöle des Handels sehr häufig verfälscht sind, sollte man endlich in den Kreisen der Konsumenten davon abkommen, vollständige Farblosigkeit des Thymianöles zu fordern.

Für *terpenfreies Citronellöl* fand H. Haensel<sup>1</sup> folgende Konstanten: Terpenfreies Java-Citronellöl: Spezifisches Gewicht bei 15° C. = 0,8897,  $\alpha_D = + 0^0 10'$ . Gesamtgehalt an Alkoholen der Formel  $C_{10}H_{18}O = 96,37$  %. Löslichkeit: 1 Gewichtsteil löst sich klar in 9 Gewichtsteilen 70 %igem Alkohol oder 80 Gewichtsteilen 60 %igem Alkohol. Terpenfreies Ceylon-Citronellöl: Spezifisches Gewicht bei 15° C. = 0,9113,  $\alpha_D = - 4^0 24'$ . Gesamtgehalt an Alkoholen der Formel  $C_{10}H_{18}O = 72,5$  %. Löslichkeit: 1 Gewichtsteil ist löslich in 53 Gewichtsteilen 70 %igem Alkohol oder 200 Gewichtsteilen 60 %igem Alkohol.

### 5. Alkaloide.

Für die Entstehung der Pflanzenalkaloide hat Aimé Pictet<sup>2</sup> folgende Hauptgesichtspunkte aufgestellt: Die Alkaloide sind stickstoffhaltige Exkrete der Pflanzenzelle, welche dem Zerfalle komplizierter Körper entstammen, oder sie entstehen aus solchen. Dieselben erleiden nämlich häufig vor ihrer definitiven Ablagerung in den Pflanzenzellen chemische Veränderungen, indem sie mit anderen Pflanzenstoffen Kondensationen eingehen. Die häufigste derartige Veränderung ist die Methylierung. Sie erfolgt mit Hilfe des in den grünen Pflanzenteilen gebildeten Formaldehydes. Die Alkaloide mit Pyrrolidin- oder Indolkern entstammen der teilweisen Zerstörung von Eiweißstoffen. Dasselbe gilt für die Alkaloide, welche Pyridin-, Piperidin- oder Chinolinkerne enthalten, mit dem Unterschied, daß diese Kerne nicht ursprünglich im Eiweißmolekül enthalten und aus ihm abspaltbar sind, sondern vielmehr nach vorausgegangener Methylierung durch eine Umlagerung des Pyrrol- oder Indolkernes entstehen. In bezug auf diese letzten Thesen stützt sich Pictet auf die Umlagerung von Normal-Methylpyrrol in  $\alpha$ -Methylpyrrol und weiter in Pyridin, wenn man den ersten Körper durch ein rotglühendes Rohr leitet oder in kleineren Mengen, wenn man den Körper längere Zeit sieden läßt. Als zweiten Beweispunkt führt er das gleichzeitige Vorkommen von Nikotin und Nikotin in Tabak an, welche beide gleiche empirische Formeln besitzen, jedoch zu einander in demselben Verhältnis stehen wie Pyridin zu Normal-Methylpyrrol bzw.  $\alpha$ -Methylpyrrol. Wedekind<sup>3</sup> trat der Ansicht Pictets entgegen, indem er ausführte, daß ein Eiweißstoffwechsel wie bei den Tieren bei den Pflanzen nicht nachgewiesen sei. Ferner enthält, wie er weiter ausführte, eine Pflanze, die an dem einen Standort Alkaloid bildet, an dem

1. H. Haensel, Pirna, Bericht 1905, Mai-September.  
Apoth.-Ztg. 1906, 412.

2. Südd.  
3. Ebenda No. 101.



anderen nicht selten keines. Auch die Auffassung, nach welcher die Alkaloïde von der Pflanze zum Schutze gegen Tiere gebildet werden, möchte Wedekind nicht teilen, denn bei den Chinakulturen in Java macht man die Beobachtung, daß gerade die alkaloïdreichsten Bäume von den Schädlingen bevorzugt werden. Hiernach ist es nach des Verf.s Ansicht zur Zeit unmöglich, die physiologische Bedeutung der Bildung der Alkaloïde mit Sicherheit anzugeben. Sie können ebenso gut Nebenprodukte sein. Wenn man sich nämlich vergegenwärtigt, daß sowohl zahlreiche Protein-substanzen, als das Chlorophyll und das Hämoglobin, und endlich viele Alkaloïde Pyrrolidinderivate enthalten, so ist die Annahme am einfachsten, daß das Pyrrolidin das von der Pflanze zuerst gebildete Produkt ist, und daß die Pflanze hieraus je nach Bedarf Eiweißsubstanzen oder Chlorophyll bildet; dabei können die Alkaloïde je nach den Umständen als Nebenprodukte auftreten oder nicht, und die Pflanze kann sie ja auch zum Aufbau anderer Stoffe verwenden.

*Über die Verwendung der Kaliumwismutjodidlösung zur Bestimmung von Alkaloïden;* von H. Thoms<sup>1</sup>. Die Verluste, die bei der Verwendung von Kaliumwismutjodidlösung zur Bestimmung der narkotischen Basen in Pflanzen beim Ausäthern entstehen, lassen sich nach Versuchen, die Verf. in Gemeinschaft mit Re-vonen angestellt hat, vermeiden, wenn man nicht versäumt, die Zersetzung des Niederschlages durch Natronlauge durch kräftiges Schütteln zu unterstützen. Tut man dies nicht, so bleiben alkaloïdhaltige Teilchen von der Wismutverbindung umschlossen, wodurch deren Übergang in den Äther verhindert wird. Bei gerichtlichen Analysen kann der so entstehende Verlust ziemlich belangreich sein. Gleichzeitig bestätigte Verf., daß Atropin und auch Strychnin durch die Kaliumwismutjodidreaktion in keiner Weise zersetzt werden, sondern sich in der früher schon angegebenen Weise aus den Fällungen ohne Verlust wieder gewinnen lassen, wenn man die oben erwähnte Vorsichtsmaßregel nicht außer Acht läßt.

*Fällung einiger Alkaloïde durch Urannitrat. Reaktion auf Morphin;* von J. Aloy<sup>2</sup>. Eine genau mit Ammoniak neutralisierte 5%ige Lösung von Urannitrat erzeugt in den Lösungen von Pyridin, Narkotin, Papaverin, Kodein, Thebain, Narcein, Chinin, Cinchonin, Cinchonidin, Strychnin, Brucin, Cocain, Pelletierin, Aconitin, Atropin und Cicutin gelbe Niederschläge von der Zusammensetzung  $U_2O_5H_2 + 2\text{Alkaloïd} + \text{aq.}$  Diese Niederschläge besitzen die allgemeinen Eigenschaften der Alkaliuranate, sind in Wasser und Alkohol unlöslich, anfangs amorph und werden mit der Zeit kristallinisch. In konzentrierten (wässrigen, alkoholischen oder ätherischen) Lösungen lassen sich die meisten der genannten Alkaloïde noch in einer Menge von  $\frac{1}{10}$  mg nachweisen, in verdünnten Lösungen erscheint dagegen zunächst nur eine Trübung,

1. Ber. d. D. Pharm. Ges. 1905, 85.  
Paris (3), 29, 610–611.

2. Bull. de la Soc. chim. de

die allmählich — am besten bei 60—70° — in einen Niederschlag übergeht. Alkalikarbonate zerlegen die Fällungen in Alkaloïd und Alkaliuranat. Eine Fällung tritt nicht ein bei Kaffein, Theobromin und Asparagin. Morphin und seine Salze werden durch die Uranlösung als die einzigen von allen untersuchten Alkaloïden je nach der Konzentration der Morphinlösung orangerot bis lebhaft rot gefärbt. — Das Urannitrat ist in Alkohol, Äther und den bei der Alkaloïdextraktion zur Anwendung kommenden Flüssigkeiten leicht löslich und reagiert in verdünnter Lösung mit anderen organischen Substanzen und Salzen nicht.

*Über die Alkaloïdbestimmungen für die neue österreichische Pharmakopöe; von G. Fromme<sup>1</sup>.*

*Die Alkaloïde der Chinolingruppe; von W. Gößling<sup>2</sup>.*

*Die Alkaloïde der Pyrrolidinsgruppe; von W. Gößling<sup>3</sup>.*

*Die Alkaloïde der Phenanthrenggruppe; von W. Gößling<sup>4</sup>.*

*Die Alkaloïde der Puringruppe; von W. Gößling<sup>5</sup>.*

*Beiträge zur Kenntnis der Alkaloïdreaktionen; von C. Reichardt. Verf. berichtete über Reaktionen des Nikotins und Koniiins<sup>6</sup>, des Sparteïns<sup>7</sup>, des Aconitins<sup>8</sup>, des Veratrins<sup>9</sup>, des Piperins<sup>10</sup>, des Chinins und Cinchonins<sup>11</sup>, des Chinidins und Cinchonidins<sup>12</sup>.*

*Trübe Lösungen von Alkaloïden in Kirschlorbeerwasser erhält man nach Barilli<sup>13</sup> bei dem Zusatz von altem Kirschlorbeerwasser zu den wässrigen Alkaloïdlösungen (Ergotinin, Atropinsulfat, Kokainhydrochlorid, Eserinhydrobromid, -salicylat und -sulfat, Pilokarpinnitrat, Sparteïnsulfat, Strychninsulfat). Es sollte demnach vermieden werden, Lösungen, die zur Einspritzung unter die Haut bestimmt sind, Kirschlorbeerwasser zuzusetzen. An der Trübung ist, nach den Versuchen des Verf.s, die Blausäure unbeteiligt, er sucht vielmehr die Ursache in einer Verbindung, die erst allmählich durch den Einfluß des Lichtes und der Luft aus dem Kirschlorbeerwasser entsteht; durch Chloroform oder Äther ließ sich aber eine derartige Verbindung nicht ausschütteln. Entgegen den Beobachtungen anderer Autoren hat Barilli gefunden, daß eine Morphinlösung unter gleichen Umständen klar bleibt. Verf. empfiehlt Kokainlösung zur Unterscheidung von frischem Kirschlorbeerwasser von einem alten Präparat zu verwenden.*

*Zur Pharmakologie der Ammoniumbasen; von H. Hildebrandt<sup>14</sup>. Wird das N-Äthyl-Coniin, das an sich keine stärkere Wirkung zeigt als Coniin selbst, durch Addition von Halogenalkylen an den Stickstoff in die quaternäre Ammoniumbase übergeführt, so wird die Giftigkeit um das 7- bzw. 12fache gesteigert, je nach-*

- |  |                                       |
|--|---------------------------------------|
| 1. Pharm. Centralh. 1905, 366.   | 2. Apoth.-Ztg. 1905, 701 u. 714.      |
| 3. Ebenda 821 u. 830.  | 4. Ebenda 969 u. 983.                 |
| 5. Ebenda 1017 u. 1029.  | 6. Pharm. Centralh. 1905, 252 u. 309. |
| 7. Ebenda 385.   | 8. Ebenda 479.                        |
| 9. Ebenda 644.   | 10. Ebenda 935.                       |
| 11. Pharm. Ztg. 1905, 814 u. 480.  | 12. Ebenda 877.                       |
| 13. Journ. de Pharm. et Chim. 1905, XXI, 337; d. Pharm. Centralh. 1905, 861. | 14. Arch. f. exp. Path. 53, H. 1.     |

dem man die niedrig- oder hochschmelzende (beständigere) Isomere untersucht. Mit steigendem Molekulargewichte tritt in der homologen Reihe in jedem Falle eine Verminderung der Giftwirkung ein. Die Intensität der Wirkung der Ammoniumbasen hängt ab von dem Bau und der räumlichen Gruppierung der an den tertiären N angelagerten Radikale. Analoge Ergebnisse hatte die Untersuchung von Ammoniumbasen des Strychnins, Brucins, Cinchonins, Atropins, Nicotins. Eine Untersuchung der entsprechenden Ammoniumbasen des Conhydrins (Oxyconiins) ergab, daß die OH-Gruppe die Giftigkeit der Alkyljodide herabsetzt.

*Borosalicylate der Alkaloide* bilden sich nach Parke, Davis & Co.<sup>1</sup> stets als Niederschlag, wenn man zu einer Auflösung von 0,2 g Salicylsäure und 2 g Borsäure in 100 g Wasser irgend ein Alkaloidsalz zusetzt. Die Fällung soll dagegen unterbleiben, wenn die Borosalicylsäurelösung aufs Doppelte verdünnt wird und wenn als Alkaloidsalz: Kokainhydrochlorid, Morphinsulfat, Kodeinsulfat oder Atropinsulfat genommen werden. Bei Chininbisulfat muß die Borosalicylsäurelösung nicht aufs Doppelte, sondern aufs Achtfache verdünnt werden, wenn keine Fällung auftreten soll.

*Über Alkaloidsalze der Arrhenalsäure (Methylarsensäure)* berichtete Vitali<sup>2</sup>. Man erhält derartige Alkaloidverbindungen am besten durch Umsetzung äquimolekularer Mengen von Alkaloidsulfat und Arrhenal, indem man beide mit Wasser zu einem Brei anrührt, dann zur Trockne eindampft und den Rückstand mit kochendem wasserfreiem Alkohol auszieht. Aus letzterem scheidet sich dann das Salz nach dem Erkalten in schönen Kristallen aus. Das auf diese Weise dargestellte basische Chinin-Arrhenalat  $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot AsO(OH)_2CH_3$  bildet farblose, sehr bitter schmeckende, bei 139–141° schmelzende Prismen, die sich erst in 2000 T. Wasser von 20° C. lösen, dagegen schon in 30 T. absolutem und etwa in 50 T. 90%igem Alkohol, ebenso leicht auch in Methylalkohol. In Äther ist es unlöslich. Es enthält 17,76% Monomethylarsensäure. Das saure Chinin-Arrhenalat, welches in gleicher Weise hergestellt wurde, bildet ebenfalls bittere Kristalle, die aber erst bei 151–154° schmelzen und schon in etwa 600 T. Wasser von 19° löslich sind. Das neutrale und saure Strychnin-Arrhenalat sind ebenfalls bitter schmeckende Kristalle, die sich etwa in 100 T. Wasser und in 200 T. 90%igen Alkohols lösen, dagegen nicht in Äther, Petroläther, Ligroin und Benzin.

*Chinabasen.* Über einige Reaktionen der China-Alkaloide. Lyons<sup>3</sup> hat einige neue Reaktionen mit China-Alkaloiden angestellt und die Empfindlichkeitsgrenze hierfür festgestellt. Die genauen Versuchsbedingungen müssen im Original nachgelesen werden. Die Resultate seien in folgender Tabelle zusammengestellt, aus der hervorgeht, daß die Reaktionen mit Wagners Reagens und mit

1. Pharmacal Notes 1905, 6; d. Pharm. Centralh. 1905, 491. 2. Bollet. Chim. e Farm. 1905, No. 8. 3. Pharm. Review 22, 1904, 365 u. 446; d. Pharm. Centralh. 1905, 216.

Pikrinsäure bedeutend empfindlicher sind, als die neuen von Lyons angegebenen, da mit den beiden obigen noch 0,005 %ige Lösungen der Alkaloïde getrübt werden.

Reagens	Saure schwefelsaure Lösungen von:			
	Chinin	Chinidin	Cinchonidin	Cinchonin
	%	%	%	%
Ammoniumacetat	0,50	—	0,60	—
Ammoniumcitrat	0,17	—	0,40	—
Kalium-Natriumtartrat	0,17	—	0,12	—
Natriumsalicylat	0,12	0,15	0,19	0,20
Ammoniumoxalat	0,05	—	—	—
Borax	1,00	—	—	—
Natriumbenzoat	0,20	0,22	0,12	0,50
Natriumphosphat	0,22	0,60	0,35	1,00
Jodkalium	—	in neutraler Lösung von 0,2 %	—	—
Kaliumchromat	in neutraler Lösung von 0,15 %	—	—	—

Bei der angegebenen Konzentration treten die Reaktionen mit den betreffenden Reagentien entweder sofort oder spätestens innerhalb 20—30 Minuten ein.

*Über das Ausbleiben der Thalleiochin-Reaktion.* In einem Chinawein wollte Guigues<sup>1</sup> mit Hilfe der Chlorwasser-Ammoniakreaktion das Vorhandensein von Chinin feststellen, bekam aber mit einem regelrecht bereiteten Auszug des Weins nur eine schmutzig gelbe bis braune Färbung. Er suchte den Grund des Ausbleibens der Grünfärbung in der gleichzeitigen Anwesenheit von Bestandteilen der Pommeranzenschale und stellte darauf Versuche mit den reinen Alkaloïden an, die ihm Tanret zu dem Zweck überlassen hatte. Es ergab sich, daß Hesperidin und Hesperinsäure die Thalleiochinreaktion nicht stören, dagegen die anderen Bestandteile der bitteren Orangeschale. Hesperidin, Isohesperidin und Aurantiamarin geben mit Chlor und Ammoniak eine Braunfärbung, Hesperinsäure und Aurantiamarinsäure geben keine Farbreaktion und wirken nur entgegen durch Absorption des Chlors.

*Zur Thalleiochinreaktion des Chinins und der Kynurensäurereaktion von Jaffé; von H. Führner<sup>2</sup>.* Die Thalleiochinreaktion des Chinins (Grünfärbung durch Chlorwasser und Ammoniak) ist zurückzuführen auf das im Chininmolekül enthaltene p-Oxychinolin, die Jaffésche Kynurensäurereaktion (Grünfärbung durch Ammoniak nach Verdampfen mit Kaliumchlorat und Salzsäure) auf das γ-Oxychinolin (Kynurin). Grünfärbung mit Ammoniak zeigte auch der mit Salzsäure gekochte Harn von Versuchstieren, denen Chinolin beigebracht wurde.

1. Rép. de Pharm. 1904, 374; d. Pharm. Centralh. 1905, 721.  
d. D. chem. Ges. 1905, 2713.

2. Ber.

*Über die Löslichkeit des Chinins in Ammoniak;* von W. Duncan<sup>1</sup>. Verf. fand, daß die Löslichkeit des Chinins in Wasser abnimmt in dem Maße, wie dasselbe an Ammoniakgehalt zunimmt. Wenn bei der Fällung von Chininsalzen durch Ammoniak vor einem großen Überschuß des letzteren gewarnt wird, weil sonst Verluste an Chinin eintreten, so entstehen die Verluste nicht durch das Ammoniak als Lösungsmittel für Chinin, sondern lediglich durch die leichte Dissoziierbarkeit der gebildeten Ammonsalze, deren Säure sich mit dem schwer löslichen Chinin zu leichter löslichen Salzen verbindet. Ähnlich verhalten sich auch andere Alkaloïde. Ammoniak ist deshalb nach Duncans Ansicht das zum Fällen von Alkaloïden ungeeignetste Mittel, sofern der Niederschlag auch gesammelt und gewaschen werden soll. Fixe Alkalien, deren Dissoziation sehr gering ist, eignen sich besser dazu.

*Die Wechselwirkungen zwischen Chinin- und Ammonsalzen* lassen sich nach Beobachtungen von P. Guigues<sup>2</sup> zur Darstellung reiner Chininsalze heranziehen. Versetzt man nämlich eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Chininsulfat mit einer Ammonsalzlösung, so tritt mehr oder weniger schnell die Ausscheidung von Kristallen ein, welche ein Gemisch von Chininsulfat mit demjenigen Chininsalz darstellen, dessen Säure als Ammoniumsalz zugesetzt worden ist. Nur Chinintartrat und Oxalat kristallisieren unter den angegebenen Bedingungen in reiner Form aus. Sind die Chininsulfatlösungen zu sauer, so bleibt die Kristallisation aus oder verzögert sich sehr. Entfernt man dann den Säureüberschuß vorsichtig durch Ammoniak, so tritt die Ausscheidung wieder ein. Löst man das Chininsulfat in derjenigen Säure, deren Chininsalz man gewinnen will, neutralisiert die Lösung nötigenfalls mit schwachem Ammoniak und setzt nun Ammonsulfatlösung zu, so erhält man das gewünschte Salz in ziemlich reiner Form.

*Über das neutrale Chininchlorhydrat;* von H. Carette<sup>3</sup>. Das neutrale salzsaure Salz des Chinins kristallisiert aus Wasser mit  $2\frac{1}{2}$  Mol. Kristallwasser in warzenförmig gruppierten Nadeln; dieselben sind farblos, undurchsichtig, werden aber unter der Einwirkung des Lichtes gelb; in trockener Luft sind sie beständig. Sie sind hygroskopisch und zerfließen in feuchter Luft. Aus absolutem Alkohol kristallisiert das Salz ebenfalls in warzenartig gruppierten Nadeln, die 1 Mol. Kristallalkohol enthalten. Die Kristalle sind farblos, undurchsichtig, an der Luft unbeständig, indem sie ihren Kristallalkohol abgeben; in feuchter Luft nehmen sie hierbei soviel Wasser auf, daß sie in das Salz mit  $2\frac{1}{2}$  Mol. Kristallwasser übergehen. Aus wenig Wasser enthaltendem Alkohol kristallisiert das neutrale Chininchlorhydrat in großen durchsichtigen Kristallen, die gleichzeitig 1 Mol. Alkohol und 1 Mol. Wasser enthalten; diese Kristalle sind an der Luft unbeständig, indem sie den Alkohol ab-

1. Pharm. Journ. 1905, 1813; d. Pharm. Ztg. 1905, 271.  
de Pharm. et de Chim. 1905, 803

2. Journ.

3. Ebenda 1905, II, 299.

geben und unter Wasseraufnahme in das Salz mit  $2\frac{1}{2}$  Mol. Kristallwasser übergehen.

Zur Prüfung des *Chininum hydrochloricum acidum* bemerkte W. Garsed<sup>1</sup>, daß Handelspräparate im Verkehr seien, welche ganz auffallend wenig Wasser enthielten (0,3—3,3 %), während die englische Pharmakopöe doch 3 Moleküle Kristallwasser = ca. 12 % fordert und das D. A.-B. IV (beim neutralen Salz) bis zu 9 % Wassergehalt zuläßt, also 2 Moleküle. Bei der Prüfung auf Nebenalkaloide, zu welcher das Deutsche Arzneibuch z. B. das neutrale Chininhydrochlorid nicht (wie beim Sulfat) vorher besonders trocknen läßt, können derartige Differenzen natürlich unter Umständen sehr wesentlich in Betracht kommen, noch mehr aber bei der von der englischen Pharmakopöe vorgeschriebenen Titration des sauren Salzes mit Natriumkarbonat. Wenn man diese Titration, wie es nach Garseds Erfahrungen richtig ist, mit Lackmus ausführt bis zur bleibenden Blaufärbung des letzteren, so erfordert 1 g saures Chininhydrochlorid mit 3 Molekülen Wasser 2,2 ccm Normal-Sodalösung, während wasserfreies Salz 2,5 ccm braucht. Bei Anwendung der vorgeschriebenen Normallösung hat man aber den Übelstand, daß durch ausgeschiedenes Alkaloïd die Endreaktion erschwert wird. Man bedient sich deshalb besser  $\frac{1}{5}$ - oder  $\frac{1}{10}$ -N-Sodalösung. Will man den Gesamtgehalt der Salzsäure im sauren Chininhydrochlorid bestimmen, so titriert man in alkoholischer Lösung und bedient sich des Phenolphthaleïns als Indikator, welches beide Moleküle Salzsäure anzeigt, während Lackmus nur ein Molekül Salzsäure anzeigt, von dem man annimmt, daß es in den Lösungen des Salzes wie freie Säure wirkt. War das Hydrochlorid nun rein, d. h. enthielt es kein neutrales Salz, so müßte die durch Lackmus gefundene Zahl mit 2 multipliziert der durch Phenolphthaleïn gefundenen Gesamtmenge an Säure gleich sein. Meist ist das aber nicht der Fall. Es fanden sich vielmehr Differenzen von 0,1 bis zu 4,7 % Salzsäure, die von der Gegenwart neutralen Chininhydrochlorids  $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl$  herrühren.

Zur Prüfung des Chininsulfats auf die Nebenalkaloide Cinchonidin und Cinchonin empfehlen W. und C. Gadd<sup>2</sup> folgende Modifikation des englischen Pharmakopöeverfahrens: Man löst 3,6 g Chininsulfat in 120 g kochenden Wassers, kühlt unter Umrühren schnell auf 50° C. ab und filtriert das ausgeschiedene Sulfat ab. Das Filtrat dampft man auf etwa 10 ccm ein und mischt es nach dem Erkalten mit 10 ccm Äther und 5 ccm Ammoniakflüssigkeit. Man schüttelt gut durch und stellt mindestens 24 Stunden an einen möglichst kalten Ort. Die ausgeschiedenen Kristalle der Nebenalkaloide sammelt man auf einem gewogenen Filter, wäscht sie mit wenig Äther nach, trocknet und wägt. Die Menge der so gefundenen Nebenalkaloide soll nicht mehr als 0,12 g = 3,3 % betragen.

Über die Strahlung des Chininsulfats berichtete A. Kalähne<sup>3</sup>.

1. Pharm. Ztg. 1905, 705.

2. Pharm. Journ. 1905, 901.

3. Chem.-Ztg. 1905, 1050.

Daraus, daß Le Bon beim Erhitzen und Wiederabkühlen des neutralen Chininsulfats Ionisation der umgebenden Atmosphäre beobachtete, gelangte derselbe zu dem Schlusse, daß dies die Wirkung einer mit der des Radiums verwandten Strahlung sei. Die vom Verf. mitgeteilten Versuche ergaben, daß die Ursache des Leuchtens und der Ionisation wahrscheinlich ein umkehrbarer Vorgang ist (Wasserabgabe oder Wasseraufnahme), der nach Art der Dissoziationsvorgänge verläuft. Die Absorptionsbeobachtungen an verschiedenen Stoffen lassen es noch unentschieden, ob eine direkte Ausstrahlung geladener Teilchen stattfindet oder ob die Ionisation von ausgestrahltem ultravioletten Lichte hervorgerufen wird.

*Über die Untersuchung von Chininsulfat;* von E. Carlinfanti<sup>1</sup>. Die Kernersche Probe zur Untersuchung des neutralen Chininsulfats auf Nebenalkaloide setzt, wenn man sie auf Chininsulfat anwenden will, voraus, daß man dieses in neutrales Sulfat verwandelt. Die verschiedenen Methoden jedoch, die hierzu angegeben sind, bringen auch anorganische Salze, wie Natrium-, Kalium- und Ammoniumsulfat in Lösung, die das Resultat beeinflussen, wie Verf. durch Versuche an verschiedenen Sorten Chininsulfat feststellte. Er schlug deshalb folgenden Weg vor, um zu einer reinen Lösung von neutralem Chininsulfat zu gelangen: Eine Lösung von 1,5 g des kristallwasserhaltigen Salzes in 15–20 ccm Wasser schüttelt man nach Zusatz von Natronlauge in geringem Überschuß mit 100 ccm Äther aus, läßt die wässrige Lösung ablaufen, wäscht die ätherische Lösung dreimal mit je 2–3 ccm Wasser, filtriert und wiederholt noch einmal mit dem abdestillierten Äther die Operation. Das zurückbleibende Alkaloid löst man dann in absolutem Alkohol, fügt eine wässrige Lösung von 1,49 g desselben Bisulfates und soviel Alkohol hinzu, daß in der Wärme alles gelöst bleibt, verdampft im Wasserbade zur Trockne, wäscht den Rückstand mit wenig Äther, trocknet bei 40–50° und prüft das so erhaltene neutrale Chininsulfat nach Kerner.

*Über Chininformiate;* von H. Lacroix<sup>2</sup>. Ameisensäure gibt mit Chinin zwei Salze: ein neutrales  $C_{20}H_{24}N_2O_2(CO_2H)_2$ , und ein basisches Salz,  $C_{20}H_{24}N_2O_2, CO_2H$ . Das neutrale Chininformiat erhält man durch Vereinigung von 1 Molekül Chinin mit 2 Molekülen Ameisensäure. Es bildet lange, weiße Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind, und enthält 77,88% Chinin. Das Salz ist unbeständig; es schmilzt bei etwa 95° und gibt schon unterhalb 50° Ameisensäure ab. Die Lösung reagiert sauer. Basisches Chininformiat wird gewonnen, wenn man eine bestimmte Menge Chinin in wenig Wasser suspendiert und bei einer Temperatur von 50° mit der erforderlichen Menge reiner Ameisensäure versetzt. Wendet man zu viel Wasser an, so muß man bei möglichst niedriger Temperatur eindampfen. Das Salz scheidet sich beim Erkalten der Lösung kristallinisch aus. Es kristallisiert in weißen,

1. L'Orosi 1901 (24), 181–183.  
II, 99.

2. Journ. Pharm. et Chim. 1905,

seidenglänzenden Nadeln, ist sehr beständig, weniger bitter schmeckend als das Sulfat, sein Chiningehalt beträgt 87,56 %, die wässrige Lösung reagiert gegen Lackmus neutral. Das basische Chininformiat ist von allen Chininsalzen am leichtesten löslich, und gibt — wie oben erwähnt — neutrale Lösungen, während die Lösungen der gebräuchlichen neutralen Salze sauer reagieren. Die Behauptung des Verf.s, daß basisches Chininformiat von allen gebräuchlichen Chininsalzen den höchsten Chiningehalt besitze, widerlegte B. Merk<sup>1</sup> durch den Hinweis, daß basisches Chininformiat 87,56 %, basisch salzsaures Chinin aber 89,87 % Chinin enthält.

*Über die Glycerophosphate des Chinins;* von P. Carré<sup>2</sup>. Durch Vermischen einer alkoholischen Lösung von reiner Glycerophosphorsäure und einer ebensolchen von Chinin im Verhältnis von 1 Mol. Säure und 2 Mol. Base, Ausfällen des gebildeten Salzes durch Äther und Umkristallisieren desselben aus Alkohol erhält man das basische Chininglycerophosphat,  $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CHOH}.\text{CH}_2.\text{O}.\text{PO}(\text{OC}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_2)_2$ . Verwendet man zum Umkristallisieren absoluten Alkohol, so entsteht das wasserfreie Salz, verwendet man dagegen 80%igen Alkohol, so kristallisiert es mit 4 Mol. Kristallwasser. Im ersteren Falle muß man die Säure in die Chininlösung eintragen, um eine Veresterung der Säure zu vermeiden. Das Salz bildet feine Nadeln, die bei 100° wasserfrei werden und dann bei 148,5° schmelzen. Sie sind in Alkohol löslich, in Äther unlöslich, lösen sich in wasserfreiem Zustande in Aceton, sind in wasserhaltigem Zustande dagegen in diesem Lösungsmittel unlöslich. 100 Teile Wasser von 15° lösen 0,116 Teile Salz. Aus gleichen Molekülen Säure und Base entsteht auf analoge Weise das neutrale Chininglycerophosphat,  $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CHOH}.\text{CH}_2.\text{O}.\text{PO}(\text{OH})_2(\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_2)$ , und zwar entweder wasserfrei oder mit 2 Mol. Kristallwasser. Das neutrale Salz bildet ebenfalls weiße Nadeln, die bei 100° wasserfrei werden, bei 151–152° schmelzen, in wasserfreiem Zustande in Aceton löslich, in wasserhaltigem Zustande dagegen unlöslich sind. Alkohol und Wasser lösen das neutrale Salz leichter als das basische Salz; in Wasser von 15° ist ersteres zu 0,2465 % löslich.

*Opiumbasen. Über die Einwirkung des arabischen Gummis auf Morphin;* von Richard Firbas<sup>3</sup>. Aus den Versuchen des Verf.s geht hervor, daß eine Umsetzung des Morphins in Oxymorphin durch die Einwirkung von arabischem Gummi in Lösung stattfindet, die abhängig ist von der Konzentration der Lösung und der Dauer der Einwirkung. Das gebildete Oxymorphin kann, wenn es nicht in zu geringen Mengen vorhanden ist, mittelst Kaliumdichromat nachgewiesen werden. Dagegen konnte eine Einwirkung des Gummipulvers in Substanz auf Opiumpulver und Opiumextrakt selbst in feuchtem Zustande innerhalb 6 Wochen durch Abnahme des Morphingehaltes nicht festgestellt werden.

1. Pharm. Ztg. 1905, 706. 2. Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 31, 803. 3. Pharm. Post 1905, 785.



*Über die Konstitution des Morphins, Kodeïns und Thebains;* von L. Knorr und R. Pschorr<sup>1</sup>.

*Farbreaktionen des Morphins und des Kodeïns.* In schwefelsaurer Lösung geben beide Alkaloide mit Formaldehyd dieselbe Färbung. Erhitzt man aber nach E. Gabutti<sup>2</sup> mit Chloral oder mit Bromal, so wird Morphin violett und Kodeïn graublau. Enthält das Kodeïn Morphin, so entsteht eine braunviolette Farbe. Die beste Art, diese Reaktion auszuführen, ist folgende: Man erwärmt langsam, beständig umdrehend, das Alkaloid mit Schwefelsäure in einer Porzellanschale; sobald eine leichte Rotfärbung auftritt, unterbricht man das Erwärmen und gibt unter Umschwenken wenig Chloral oder Bromal zu. Die graublaue Farbe, die das Kodeïn gibt, geht allmählich in rot über, rasch beim Zufügen von Wasser. Dionin (Äthylmorphin) gibt dieselbe Färbung wie Kodeïn, während Heroïn (Diacetylmorphin) sich rotbraun färbt. Alle anderen Opiumalkaloide zeigen diese Farbreaktion nicht.

*Der Nachweis von Oxymorphin neben Morphin* läßt sich nach Firbas<sup>3</sup> am besten mit Hilfe von Kaliumchromat ausführen. Dasselbe gibt mit Oxymorphin auch in sehr verdünnten Lösungen nach wenigen Minuten eine Trübung, während Morphin und Narkotin nicht gefällt werden.

*Morphinglykosurie.* Bei Morphinvergiftungen wurde Zucker im Harn gefunden. R. Luzzatto<sup>4</sup> stellte nun fest, daß bei Hunden und Kaninchen nach starken Morphingaben, subkutan oder intravenös verabreicht, regelmäßige Glykosurie auftritt. Sie verschwindet mit dem Aufhören der Morphinwirkung und zeigt direkten Zusammenhang mit einem übermäßigen Zuckergehalte des Blutes. Auf das Reduktionsvermögen des Harns ist die Nahrung ohne bedeutenden Einfluß, jedoch hindert längerer Hungerzustand das Auftreten der Glykosurie. Sie bleibt auch aus, wenn die Tiere vorsichtig an Morphin gewöhnt werden.

*Beitrag zum Studium einiger Morphinderivate;* von P. Manca<sup>5</sup>. Verf. vergleicht die Wirkung einiger Morphinderivate auf den Verdauungsapparat mit jener des Morphins selbst. Morphin und seine Derivate (Kodeïn, Dionin, Heroïn, Peronin) schwächen das diastatische Vermögen des menschlichen Speichels bedeutend; oft wirken die Derivate in diesem Sinne stärker als Morphin selbst. Auch die Lösung des Fibrins durch künstlichen Magensaft wird durch dieselben, wenn auch nur schwach, hintangehalten; hingegen wird die künstliche Pankreasverdauung nicht im geringsten gestört. Gegenüber der motorischen Tätigkeit des Magens ist das Verhalten der Morphingruppe von jenem der Kodeïngruppe verschieden. Erstere (Morphin, Diacetylmorphin) äußern eine viel ausgesprochenere hemmende Wirkung auf die motorische Tätigkeit im Vergleich zu letzteren (Äthylmorphin, Methylmorphin, Benzylmorphin). In anderen

1. Ber. d. D. chem. Ges. 1905, 3176.

2. Journ. de Pharm. et de

Chim. 1905, 160; d. Pharm. Centralbl. 1905, 449.

3. Pharm. Post 1905,

No. 51.

4. Arch. f. Pathol. u. Pharm. 1904, 52, 95.

5. Lo Speri-

mentale, 58, 5; d. Bioch. Centralbl. 1905, 690.

Worten: man beobachtet eine gewisse Übereinstimmung beim Morphin und Heroin zwischen der narkotischen Wirkung und der Hemmung der Magenbewegung.

Über Bromalkylate des Morphins und seiner Alkyläther berichteten R. Pschorr und E. Winzheimer<sup>1</sup>. Die Darstellung dieser Bromalkylate geschieht entweder durch Einwirkung des betreffenden Bromalkyls auf die Lösung oder Suspension der Alkaloide in einem indifferenten Lösungsmittel oder durch Umsetzung der Dialkylsulfatadditionsprodukte mit Bromalkali- oder Bromwasserstofflösungen; ferner durch Umsetzung der quaternären Alkyljodide oder Alkylsulfate mit den Bromiden von Schwermetallen oder durch Neutralisation der quaternären alkylierten Basen mit Bromwasserstoffsäure. Die Bromalkylate der Morphinalkyläther können auch aus den Bromalkylaten des Morphins gewonnen werden, indem man letztere in der für Gewinnung des Codeins üblichen Weise ätherifiziert, oder direkt aus Morphin in einer Operation, wenn dasselbe in alkalischer Lösung mit etwas mehr als zwei Molekülen Bromalkyl behandelt wird. *Morphinbrommethylat*,  $C_{18}H_{22}NO_3Br + H_2O$ , kristallisiert aus heißem Wasser in mattglänzenden Nadeln, die bei 260° zusammensintern und bei 265–266° unter Zersetzung schmelzen. Es löst sich leicht in heißem Wasser, bei 15° etwa im Verhältnis 1:20, in Methylalkohol ist es ziemlich schwer, in starkem Äthylalkohol nur wenig löslich, in Aceton, Chloroform und Äther unlöslich. *Morphinbromäthylat*  $C_{19}H_{24}NO_3Br + 1\frac{1}{4}H_2O$ . Aus heißem Wasser weiße Nadelchen vom Schmp. 245°. Leicht löslich in heißem Wasser, schwerer löslich in kaltem Wasser, warmem Methyl- und Äthylalkohol, kaum löslich in Aceton, Chloroform und Äther. *Codeinbrommethylat*  $C_{19}H_{24}NO_3Br$ . Aus heißem Wasser (1:1) kompakte sechseckige glänzende Prismen, die frei von Kristallwasser sind und bei 261° unter Zersetzung schmelzen. Ist auch in kaltem Wasser leicht löslich und wird durch Bromkali nicht ausgesalzen; in heißem Methylalkohol löst es sich noch leicht, schwerer in heißem Äthylalkohol; in Aceton ist es nur wenig löslich, in Chloroform und Äther unlöslich. Dieses Präparat soll als *Eucodin Riedel* therapeutische Verwendung finden. *Codeinbromäthylat*  $C_{20}H_{26}NO_3Br + 5H_2O$ . Aus heißem Wasser weiche Nadelchen, die 5 Moleküle Kristallwasser enthalten. Schmp. der wasserhaltigen Verbindung 70–72°, Schmp. der wasserfreien Verbindung 244–245°. Ist in Wasser leicht löslich, in Methyl- und Äthylalkohol, auch in absolutem Alkohol schon in der Kälte leicht, in Aceton, Chloroform und Äther kaum löslich. Aus einem Gemisch von Wasser und Aceton kristallisiert das Codeinbromäthylat in mattglänzenden feinen Nadelchen, die Kristallaceton enthalten (Jodoformreaktion), von 70° an zusammensintern und bei 74° schmelzen. *Äthylmorphinbrommethylat*  $C_{20}H_{26}NO_3Br$ . Aus heißem Wasser kurze Prismen, die zu kompakten Massen zusammenwachsen. Schmp. 267–268°. In Wasser leicht löslich, in Methyl- und

1. J. D. Riedels Bericht 1905.

Äthylalkohol auch in der Wärme schwer, in Aceton, Chloroform und Äther kaum löslich. *Äthylmorphinbromäthylat*  $C_{21}H_{28}NO_2Br + 4H_2O$ . Aus heißem Wasser glanzlose weiche Nadelchen, die bei 93–95° schmelzen; der Schmelzpunkt der wasserfreien Verbindung liegt bei 225°. In Wasser, Methyl- und Äthylalkohol wie in Aceton und Chloroform ziemlich leicht löslich, in Äther unlöslich.

*Über salzsaures Apomorphin für subkutane Injektionen*; von E. Baroni<sup>1</sup>. Bei der Herstellung von salzsaurem Apomorphinlösung für subkutane Zwecke hat Verf. selbst bei Verwendung chemisch reinsten Apomorphins nie eine farblose Lösung erhalten. Eine nur mit einer Spur Salzsäure bis zur schwachsauren Reaktion versetzte Lösung, bei 100° sterilisiert und in Röhrchen von neutralem Glas eingeschmolzen, zeigte eine smaragdgrüne Farbe, die nach einigen Tagen in Violett und nach längerer Zeit in Braun überging. Trotz der Farbenveränderung war die Wirkung dieselbe geblieben. Aus diesem Grunde empfiehlt Verf. für Injektionszwecke neutrale Lösungen zu verwenden, da selbst minimale Spuren Salzsäure mehr oder weniger reizend auf die Gewebe wirken. Auch Lösungen, die in Röhrchen eingeschmolzen waren, aus denen die Luft durch Kohlensäure oder Wasserstoff verdrängt war, waren grünlich, wenn auch etwas weniger, als die ohne Kohlensäure und Wasserstoff bereiteten. Nach kurzer Zeit trat auch hier die grüne Färbung ein. Verf. kommt zu dem Schluß, daß ein Austreiben der Luft durch Kohlensäure oder Wasserstoff zwecklos ist und empfiehlt zu Injektionen neutrale, bei 100° sterilisierte, auf einfache Weise hergestellte Lösungen, die man in Röhrchen von neutralem Glase aufbewahrt. Außerdem empfiehlt er nur soviel herzustellen, als in kurzer Zeit verbraucht wird.

*Euporphin Riedel*<sup>2</sup> ist Apomorphinbrommethylat  $C_{16}H_{20}NO_2Br + H_2O$ . Vor dem früher in den Handel gebrachten Präparat, das 1 Molekül Kristallaceton enthält, zeichnet sich das neue durch größere Haltbarkeit aus. Der Schmelzpunkt der Nadelchen liegt bei 157–158°, fein zerrieben bei 152–153° unter Blasenbildung zu einer blaßgrünen Flüssigkeit; nach 24stündigem Stehen über Schwefelsäure liegt der Schmelzpunkt der Kristalle bei 155–156°. Im Trockenschrank verliert das Präparat bei 100°  $\frac{1}{2}$  Molekül Wasser und schmilzt bei 150°. In der Luftleere verliert es bei 120° 1 Molekül Wasser und schmilzt bei 180° zu einer blaßgrünen, durchsichtigen, aber nicht tropfbar flüssigen Masse. Die Schmelzpunktbestimmung muß sehr bald vorgenommen werden, da der so getrocknete Körper Wasser anzieht. Bei höherer Temperatur findet weitergehende Zersetzung statt.

*Löslichkeit von Codein*; von J. Dekker<sup>3</sup>. Meist wird angenommen, daß 1 T. Codein sich in 80 T. kaltem Wasser löst. Verf. blieben aber bei dem Versuch, 1 g Codein in 80 T. Wasser zu lösen,

1. Bollet chimico Farmaceut. 17, 597.  
1906. 3. Pharm. Weekbl. 1906, 188.

2. J. D. Riedels Bericht

150 g Codein ungelöst zurück; es waren also bei einer Mitteltemperatur von 29° C. nur 0,85 g gelöst, entsprechend einer Löslichkeit von 1:117. Dieses Verhältnis entspricht der von Schulz<sup>1</sup> gemachten Angabe, daß Codeinum pur. Knoll bei 15° C. sich in 118 T. Wasser löst.

*Darstellung einer neuen Morphinverbindung: Codeinbrom-methylat.* Man erwärmt eine alkoholische Lösung von Morphin (1 Molekül) mit Ätzkali (1 Mol.) und Methylbromid (2 Mol.) einige Stunden lang auf 50–60° in einem geschlossenen Gefäße. Nach dem Abkühlen wird die erhaltene Kristallmasse mit Alkohol extrahiert, letzterer abdestilliert und das Produkt durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt. Man erhält so ein Codeinbrom-methylat,  $C_{18}H_{21}NO_3(BrCH_3)$ ; dies ist ein neutraler, leicht kristallisierender Körper (Schmp. 261°), der in Wasser leicht, in warmem Methylalkohol mäßig löslich, kaum löslich in Aceton und unlöslich in Äther und Benzol ist. Mit Pikrinsäure gibt er einen gelben kristallinen Niederschlag, mit Quecksilberchlorid einen gelblich weißen und mit Phosphormolybdänsäure einen fleischfarbenen Niederschlag. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird er zersetzt unter Abgabe von Bromwasserstoff. Amer. Pat. 780619. Rob. Pschorr, übertragen auf J. D. Riedel, Berlin<sup>2</sup>.

*Eine Unterscheidung des Dionins vom Codein*, deren Farbenreaktionen bekanntlich gleich sind, läßt sich nach N. D. Rodionow<sup>3</sup> außer auf ihr ungleiches Verhalten zu Ammoniak auch auf ihr Verhalten zu Wagnerschem Reagens gründen. Letzteres wurde erhalten aus 12,7 g Jod und 18 g Jodkali in 1 l Wasser. Wenn zu 2 ccm einer 1%igen salzsauren Codeinlösung 10 Tropfen Wagnerschen Reagenses hinzugefügt werden, so tritt sofort ein pulveriger dunkelrotbrauner Niederschlag auf. Wird nun stark geschüttelt, so verändert der Niederschlag seine Farbe nicht und setzt sich sofort wieder zu Boden. Wird eine 1%ige Dioninlösung ebenso behandelt, so erhält man einen Niederschlag von gleicher Art und Farbe, bei starkem Schütteln aber wird dieser flockig, nimmt eine braunorange Färbung an und steigt an die Oberfläche der Flüssigkeit. Die Reaktionen kommen in neutraler, wie auch schwefel- oder salzsaurer Lösung zustande, wesentlich ist aber, daß sehr stark geschüttelt wird, von oben nach unten, wozu sich Reagensgläser mit Glasstopfen am besten eignen.

*Über Morphenolderivate; von E. Vongerichten<sup>4</sup>.*

*Herstellung eines Doppelsalzes aus Eisenchlorid und salzsaurem Cotarnin.* Doppelsalze von Metallsalzen und salzsaurem Cotarnin, wie z. B. chlorquecksilbersalzsaures Cotarnin, chlorplatinsalzsaures Cotarnin und das Chlorgolddoppelsalz sind bekannt. Es wurde nun gefunden, daß das Eisenchlorid in hohem Grade befähigt ist, mit dem salzsauren Cotarnin ein sehr gut kristallisierendes Doppel-

1. Dies. Ber.. 1904, 890.

2. Chem. Ztg. 1905, 163.

3. Farmazeft 1905, 13, 102; d. Chem.-Ztg. 1905, Rep. 187.

4. Ber.

d. D. chem. Ges. 1905, 1851.

salz zu bilden, das als eine Verbindung von 1 Mol. Eisenchlorid und 2 Mol. salzsaurem Cotarnin anzusprechen ist, und dem die Formel  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + (\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{Cl})_2$  zukommt. Das Präparat schmilzt bei  $104-105^\circ$  und hat einen Eisengehalt von etwa 13,5 %. Es löst sich leicht in Wasser und verdünntem Alkohol, schwerer in absolutem Alkohol. Erhitzt man die wässrige Lösung 1–2 Min. auf Siedetemperatur, so zersetzt sich das Präparat. Es fällt ein rostbrauner Niederschlag aus, der offenbar aus einem gechlorten Cotarnin besteht, während das Eisenchlorid in Eisenoxychlorid umgesetzt wird. Das Präparat soll wegen seiner blutstillenden Wirkung therapeutische Verwendung finden; beide Bestandteile wirken in dieser Richtung. D. R.-P. 161400. Dr. A. Voswinkel, Berlin<sup>1</sup>.

*Über die Wirkungen einiger Papaverinderivate* machte J. Pohl<sup>2</sup> folgende Mitteilungen. Papaverinol wirkt vollständig wie Papaverin. Tetrahydropapaverin zeigt in für Papaverin sicher wirksamen Mengen weder einen Einfluß auf das Nervensystem, noch auf die Temperatur, dagegen eine beim Papaverin fehlende Nierenreizung, die sich in starker Albuminurie äußert. Sie tritt auch bei den untersuchten quaternären Papaverinderivaten, den Chlormethylaten des Papaverins und Papaveraldins und dem Chloräthylat des Papaverinol als Hauptwirkung auf. In Centigrammen intravenös eingespritzt bewirken diese Derivate nach kurz dauernder Abflachung der Atmung Stillstand des Brustkastens in Expirationsstellung. Kokainisierung hebt diese Wirkung nicht auf. Beim Frosche wirken die quaternären Derivate dem Papaverin selbst ähnlich, aber niemals curareartig.

*Über das Tarkoninmethyljodid und seine Beziehungen zu Cotarnin und Hydrocotarnin* stellte Bruns<sup>3</sup> Untersuchungen an. Er konnte dabei feststellen, daß diese Basen in derselben Beziehung zu einander stehen wie Berberin, Dihydroberberin und Canadin. Ebenso wie bei den letzteren Basen eine  $\text{C}=\text{C}$ -Gruppe mit Doppelbindung als chromophore Gruppe anzusehen ist, ist dies auch bei dem Tarkoninmethyljodid der Fall. Das Tarkoninmethyljodid konnte durch Zink und Schwefelsäure in das Hydrocotarnin umgewandelt werden, welches durch seine Salze charakterisiert wurde. Dieses Hydrocotarnin, das auch aus Cotarnin mit Zink und Schwefelsäure darstellbar ist, konnte durch Jod wieder zu Tarkoninmethyljodid oxydiert werden und durch gemäßigte Oxydation mit Jod teilweise auch in Cotarnin zurückverwandelt werden. Ebenso ließ sich das Cotarnin durch Jod teilweise zu Tarkoninmethyljodid oxydieren. Während in diesen Versuchen eine völlige Übereinstimmung des Tarkoninmethyljodids mit Berberin und Dehydrocorydalin und Canadin im Verhalten gegen naszierenden Wasserstoff, wie auch gegen Jod festgestellt werden konnte, war dies nicht möglich bei den analogen Versuchen, Tarkoninmethyl-

1. Apoth.-Ztg. 1905, 528.  
d. Pharm. 1905, 57.

2. Chem.-Ztg. 1905, Rep. 181.

3. Arch.

jodid mit Aceton, Chloroform, Schwefelammonium und Hydroxylamin in Wechselwirkung zu bringen, ebenso verhielt es sich gegen starke Kalilauge nicht dem Berberin analog.

Über *Thebainon*, ein durch Reduktion von Thebain mittelst Zinnchlorür und Salzsäure entstehendes Keton, berichtete R. Pschorr<sup>1</sup>. Das Thebainon  $C_{18}H_{21}NO_2$  kristallisiert aus der wässrigen Lösung beim Eindunsten im Exsikkator in fast farblosen, bei 89–90° schmelzenden Schuppen. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Methylalkohol erhält man prismatische Kristalle, die ein Molekül Methylalkohol enthalten und bei 115–118° schmelzen. — Das Thebainon ist leicht löslich in Chloroform, Benzol und Alkohol, schwer löslich in Wasser und Äther. Es wird in alkalischer Lösung durch Natriumamalgam leicht zu dem Alkohol *Thebainol*  $C_{18}H_{23}NO_2$  reduziert. Dieser ist sehr leicht in Methylalkohol löslich und kristallisiert aus der konzentrierten Lösung in farblosen prismatischen Nadeln vom Schmp. 54–55°. Im Anschluß hieran berichtete L. Knorr<sup>2</sup> über *Thebainon aus Codeinon*. Das Thebainon aus Codeinon — in derselben Weise mittelst Zinnchlorür und Salzsäure erhalten — kristallisiert aus Methylalkohol, wie vorstehend beschrieben. Es ist dem Codein isomer und entsteht aus dem Codeinon nach der Gleichung:  $C_{18}H_{19}NO_3 + H_2 = C_{18}H_{21}NO_2$ ; es ist also *Dihydrocodeinon*.

*Solanaceenbasen.* Über die Alkaloide einiger mydriatisch wirkender Solanaceen; von E. Schmidt<sup>3</sup>.

*Darstellung von Oxy Säureestern der Alkamine; Atropin; D.* R.-P. 157693, Chininfabrik Braunschweig, Buchler & Co.<sup>4</sup> Nach D. R.-P. 151189 werden substituierte Alkaminsäureester erhalten durch Einwirkung von substituierten Oxy Säurechloriden auf Alkamine. Aus den so dargestellten acidylsubstituierten Alkaminsäureestern läßt sich die in das Oxy Säurechlorid eingeführte Säuregruppe wieder abspalten. Weitere Versuche haben nun gezeigt, daß diese Abspaltung besonders glatt und leicht bei den Fettacidylgruppen erfolgt. Man gelangt so zu den Kondensationsprodukten zwischen der ursprünglich angewendeten Oxy Säure und dem Alkamin. Die Darstellung dieser Verbindungen durch direkte Einwirkung der Oxy Säurechloride auf die Alkamine ist nicht möglich, da eine innere Kondensation in der Molekel des Säurechlorids eintritt, bevor dessen Verknüpfung mit der Base stattfindet. Die Abspaltung der substituierten Fettacidylgruppe aus den substituierten Alkaminsäureestern erfolgt leicht durch Behandeln der letzteren mit Säuren oder ähnlich wirkenden Mitteln. Man erhält auf diese Weise medizinisch wertvolle Alkaminsäureester, welche therapeutische Anwendung finden sollen. Beispielsweise wird zur Darstellung von Atropin das nach D. R.-P. 151189 erhaltene Acetyltropyltropein mit seinem 5fachen Volumen konzentrierter Salzsäure 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, wodurch die Abspaltung der

1. Ber. d. D. chem. Ges. 1905, 3160. 2. Ebenda 3171.

3. Arch. d. Pharm. 1905, 303. 4. Apoth.-Ztg. 1906, 47.

Acetylgruppe bewirkt wird. Dann wird das Reaktionsprodukt alkalisch gemacht bis zur völligen Ausfällung des gebildeten Alkaloïds. Das umkristallisierte Atropin schmilzt bei 115°, sein Goldsalz bei 135—137°, das schwefelsaure Salz bei 156—159°. Es zeigt völlige Übereinstimmung mit dem natürlichen Atropin. In ähnlicher Weise erhält man Trophyllupinein und Salicyltropein.

Für *Eumydrin* empfiehlt F. Zernik<sup>1</sup> für das Arzneibuch folgende Fassung: Atropinium methylnitricum, Atropiniummethylnitrat, Eumydrin. Weißes, mikrokristallinisches Pulver, das nach dem Trocknen bei 100° den Schmelzpunkt 163° zeigt. Eumydrin ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, kaum löslich in Äther und in Chloroform. 0,01 g Eumydrin mit 5 Tropfen rauchender Salpetersäure im Wasserbade in einem Porzellanschälchen eingetrocknet, hinterläßt einen kaum gelblich gefärbten Rückstand, welcher nach dem Erkalten auf Zusatz einiger Tropfen weingeistiger Kalilauge eine violette Farbe annimmt. Erwärmt man in einem Probierglas 0,01 g Eumydrin mit 1,5 ccm Schwefelsäure bis zur beginnenden Dunkelfärbung und setzt sofort vorsichtig 2 ccm Wasser hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit violett, zugleich tritt ein schwacher, eigenartig aromatischer Geruch auf. Die Lösung von 0,05 g Eumydrin in 3 ccm Wasser bleibt auf Zusatz sowohl von 1 ccm Natronlauge wie von Ammoniak klar. In kalter Schwefelsäure soll sich Eumydrin ohne Färbung lösen. Nach dem Verbrennen soll es einen Rückstand nicht hinterlassen. Sehr vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren. Ferner bemerkte Verf. noch, daß der Blumengeruch, welcher nach dem Erwärmen mit Schwefelsäure und Zusatz von Wasser auftritt, am besten erhalten wird, wenn man in Anlehnung an die Brunnersche Reaktion eine geringe Menge Eumydrin mit einigen Kristallen Chromsäure und einer Spur konzentrierter Schwefelsäure vorsichtig erhitzt. Es entweichen zuerst nitrose Gase und dann entwickelt sich ein an Benzaldehyd erinnernder Geruch, der allerdings bei allzustarkem Erhitzen durch Empyreuma beeinträchtigt werden kann. Vom Atropin unterscheidet sich das Eumydrin durch nachstehende Reaktionen: Eumydrin färbt sich beim Erhitzen mit Schwefelsäure anfangs ebenfalls gelb, die Farbe wird indeß bald violett, was namentlich beim Verdünnen mit Wasser hervortritt, und der an Schlehenblüten erinnernde Geruch ist nur schwach wahrnehmbar. Eine Atropinsulfatlösung wird durch Natronlauge getrübt, während eine Eumydrinlösung klar bleibt. Im Gange der toxikologischen Analyse nach Dragendorff läßt sich das Eumydrin der schwach schwefelsauren Lösung durch mehrfach wiederholtes Ausschütteln mit Amylalkohol entziehen.

*Über die mydriatisch wirkenden Alkaloïde einiger Daturaarten;* von A. Kircher<sup>2</sup>.

*Über die mydriatisch wirkenden Alkaloïde der Samen von*

1. Apoth.-Ztg. 1905, 332.

2. Arch. d. Pharm. 1905, 309.

*Datura alba*; von E. Schmidt<sup>1</sup>. Es wurden die Samen von *Datura fastuosa*, die für identisch mit *Dat. alba* Nees gilt, in zwei verschiedenen Varietäten nach der vom Verf. öfter benutzten Methode untersucht, und die Alkaloide schließlich als Goldchlorid-Doppelsalze zur Wägung gebracht. Im Gegensatz zu früheren Untersuchungen wurde ein Gehalt von 0,2–0,216 % Scopolamin und von 0,023–0,034 % Hyoscyamin neben wenig Atropin festgestellt.

**Gewinnung von Nikotin.** Man mischt das schwefelsäurehaltige Tabakextrakt mit Natronlauge zur Neutralisierung der Säure, destilliert das Gemisch, versetzt das Destillat mit Schwefelsäure, verdampft bis zur beginnenden Kristallisation und fügt zur Erzielung einer alkalischen Reaktion wieder Natronlauge hinzu. Amer. Pat. No. 790138 von A. Koelliker in Beuel a. Rh.<sup>2</sup>

**Die Synthese des Nikotins** ist von A. Pictet und A. Rotschy<sup>3</sup> nunmehr vollständig durchgeführt worden. Sie führten zunächst den Beweis, daß das von Pictet bereits früher erhaltene Tetrahydronikotyrin  $C_{10}H_{14}N_2$  völlig identisch ist mit inaktivem Nikotin. Das inaktive Nikotin spalteten sie dann mittelst Weinsäure in die optischen Antipoden und konnten dann nachweisen, daß die l-Form identisch ist mit dem natürlichen Nikotin. Das von den Verff. bei obiger Spaltung erhaltene d-Nikotin unterscheidet sich in physiologischer Hinsicht sehr wesentlich von dem l-Nikotin. Das Links-Nikotin besitzt eine zweimal stärkere allgemeine Giftigkeit als das Rechts-Nikotin.

**Das optische Drehungsvermögen des Nikotins** wurde von F. Ratz<sup>4</sup> bei 20° C. zu  $\alpha_D = 169,54$  bestimmt, seine Dichte zu  $d_{4w} = 1,00925$  und sein Siedepunkt bei 720 mm zu 246,2°. Verf. wies nach, daß das bisher als reinstes Nikotin angesehene Präparat noch Beimengungen enthält, die sein Drehungsvermögen verringern und auch durch wiederholte fraktionierte Destillation im Vakuum nicht zu entfernen sind (bisher nahm man für Nikotin als höchste Zahl  $\alpha_D = 164,9$  an). Wohl aber gelingt dies durch Überführung in das Chlorzinkdoppelsalz, fraktionierte Kristallisation desselben und Abspaltung des Nikotins aus dem geeigneten Salze mittels Kali unter Ausschluß von Lösungsmitteln.

**Über die Abspaltung von 1-Methyl-pyrrolidin aus Nikotin;** von A. Pictet<sup>5</sup>. Verf. hat gefunden, daß bei der Einwirkung von Silberoxyd auf Nikotin außer dem Nikotyrin, welches das Hauptprodukt der Reaktion bildet, wenigstens noch 3 andere Körper entstehen. Dieselben lassen sich von einander, sowie von unverändertem Nikotin durch fraktionierte Destillation trennen, wobei als erste Fraktion eine kleine Menge 1-Methyl-pyrrolidin vom Siedepunkt 81–82° übergeht. Die Entstehung dieser Base, die auch jetzt noch als weiterer analytischer Beleg der Konstitutionsformel

1. Apoth.-Ztg. 20, 669. 2. Chem.-Ztg. 1905, Rep. 101. 3. Ber. d. D. chem. Ges. 1904, 37, 1225. 4. Österr. Chem.-Ztg. 1905, No. 183. 5. Ber. d. D. chem. Ges. 1905, 1951.



Interesse verdient, findet vielleicht statt unter gleichzeitiger Bildung von  $\beta$ -Oxypyridin oder seinem Silbersalze. Doch ist es bis jetzt nicht gelungen, diese Körper unter den Oxydationsprodukten aufzufinden.

*Über die Reduktion von Metanikotin mit Natrium und absolutem Alkohol.* Reduziert man nach E. Maaß<sup>1</sup> das Metanikotin mit Natrium und absolutem Alkohol, so werden 6 Wasserstoffatome an das Metanikotin addiert. Die Reaktion verläuft außerordentlich glatt. Das entstandene *Hexahydrometanikotin*  $C_{10}H_{16}N_2$  ist sehr leicht löslich in Äther, läßt sich nach Verjagung des Alkohols damit leicht ausschütteln und durch Destillation reinigen. Es bildet dann eine wasserhelle, ölige, bei 251–252° siedende Flüssigkeit vom spez. Gewicht 0,944 bei 15°. Es ist optisch inaktiv.

*Kampfersaures Nikotin;* von A. Gawalowski<sup>2</sup>. Das Nikotin-camphorat wird durch Erhitzen von Nikotin und Kampfersäure am Rückflußkühler auf 250° erhalten. Es ist in Alkohol löslich, in Wasser nur wenig löslich.

*Eine Molybdänverbindung des Nikotins* hat E. Meszlenyi<sup>3</sup> dargestellt. Ammoniummolybdatlösung (am besten 20%ig.) gibt mit Nikotin in saurer (am besten essigsaurer) Lösung ein in kaltem Wasser unlösliches Doppelsalz der Formel  $(C_{10}H_{14}N_2 \cdot H_2MoO_4) \cdot (NH_4)_2MoO_4 \cdot 4MoO_3$ . Mit Metallsalzlösungen setzt es sich zu dem Molybdate des betreffenden Metalles um. Bei der Oxydation in saurer Lösung gibt es Nikotinsäure, in alkalischer Lösung mit Blutlaugensalz Dipyridin. Seine Giftwirkung äußert sich in Anschwellung der Herzwand und Nekrose der Leber.

*Über das Scopolamin und das Scopolin;* von E. Schmidt<sup>4</sup>. Im Anschluß an eigene und an Versuche von Luboldt und Willstätter wies Verf. nach, daß das zweite Sauerstoffatom im Molekül des Scopolins nicht als CO-Gruppe eingefügt sein kann, untersuchte das Verhalten des Scopoligenins gegen Zinkstaub, des Scopolins gegen Brom, Jod- und Bromwasserstoff, wobei sich ergab, daß sich das zweite Sauerstoffatom in äther- bzw. morpholinartiger Bindung



befindet. Bei der Oxydation des Scopolins mit Chromsäure und Schwefelsäure wurde Pyridinmethylsulfat, mit Wasserstoffsuperoxyd ein wenig beständiges Oxyd erhalten.

*Bei der Oxydation des Scopolins* mit Chromsäure und Schwefelsäure entsteht nach den Untersuchungen von E. Schmidt<sup>5</sup> keine Tropinsäure, ein Teil der Base geht dabei in Scopoligenin über, ein anderer Teil zersetzt sich vollständig unter Bildung von Kohlendioxyd und Methylamin und außerdem entsteht eine geringe Menge einer sauerstofffreien Base, welche 6 Atome Kohlenstoff enthält. Das Golddoppelsalz und das Platindoppelsalz dieser Base stimmen

1. Ber. d. D. chem. Ges. 1905, 1881.

2. Pharm. Post 1905, 109.

3. Chem.-Ztg. 1905, Rep. 101.

4. Arch. d. Pharmacie 1905, 559–583

5. Apoth.-Ztg. 1905, 669.

in der Form und dem Schmelzpunkt mit den betreffenden Verbindungen des Pyridinmethylchlorids überein.

Zwei neue Aconitum-Alkaloide, *Indakonitin* und *Bikhakonitin*, haben Cash und Dunstan<sup>1</sup> aus indischen Aconitum-Arten isoliert. Das Indakonitin aus *Aconitum chasmanthicum* kristallisiert den Aconitin isomorph und ist diesem auch sonst sehr ähnlich. Es gibt gut kristallisierende Salze und wird bei der Hydrolyse in zwei Phasen zersetzt. Im ersten Stadium spaltet sich Essigsäure ab und es bildet sich Benzoyl-Pseudakonitin. Dieses bildet bei weiterer Hydrolyse ein Molekül Benzoësäure und eine dem Pseudakonin, dem bekannten Spaltungsprodukt des Pseudakonitins aus Aconitum ferox, scheinbar ähnliche Base. Das Indakonitin enthält demnach die in Aconitin aus europäischen Aconitum-Arten vorhandenen Acetyl- und Benzoylgruppen in Verbindung mit dem basischen Kern des indischen Pseudakonitins. Bikhakonitin aus den stark giftigen Aconitum-Arten, die in Indien unter dem gemeinschaftlichen Namen »Bikh« bekannt sind, vornehmlich aus *A. spicatum* Stapf, gibt ebenfalls gut kristallisierende Salze. Bei der Hydrolyse spaltet es erst ein Molekül Essigsäure ab und Veratryl-Bikhakonin, welches letzteres bei weiterer Hydrolyse ein Molekül Veratrumsäure und Bikhakonin bildet. Das Bikhakonitin ähnelt demnach in seinem chemischen Verhalten dem Pseudakonitin und ist ihm in pharmakologischer Beziehung auch sehr ähnlich. Es ist nur wenig schwächer giftig als dieses giftigste Aconitum-Alkaloïd. Indakonitin ist weniger giftig.

Zur Kenntnis des Akonitins lieferte H. Schulze<sup>2</sup> einen weiteren Beitrag. Durch Hydrolyse mit der 20fachen Menge Wasser im Dampftopf bei 6–7 Atmosphären Druck wurden 80% der theoretischen Menge Akonin gebildet, von dem das gut kristallisierende Bromhydrat, sowie das Nitrat und Sulfat dargestellt wurden. Hydroxylamin, Formaldehyd und Phenylisocyanat und salpetrige Säure wirken auf Akonin nicht ein. Nach der Methode von Zeisel wurden im Akoninmolekül 4 Methoxylgruppen, nach der Methode von Herzog und Meyer weiter noch eine an Stickstoff gebundene Methylgruppe nachgewiesen. Das Akonin ist daher eine tertiäre Base, die eine Methylgruppe am Stickstoff enthält. Jodmethyl ebenso wie Methylsulfat wirken nicht auf Akonin ein. Wurde Akoninchlorhydrat in Acetylchlorid gelöst und 36 Stunden hingestellt, so wurde nach dem Entfernen des überschüssigen Acetylchlorides und Ausschütteln mit Äther der wässerigen Lösung Tetraacetylakonin entzogen, weiße glänzende Nadelchen vom Schmp. 230° C. Dieses Tetraacetylakonin enthielt 36% Essigsäure, die durch Abdestillieren der mit Kalilauge verseiften und mit Phosphorsäure angesäuerten Substanz und Titrieren mit  $\frac{1}{10}$ -N-Kalilauge bestimmt wurde. Aus dem Aconitin wurde durch Einwirken von Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur Triacetylakonitin erhalten, das

1. Chem. and Drugg. 1905, No. 1338; d. Pharm. Ztg. 1905, 843.

2. Apoth.-Ztg. 1905, 368.

aus Alkohol in weißen Nadelchen vom Schmp. 207—208° kristallisiert. Die Bestimmung der in ihm enthaltenen Essigsäure und Benzoessäure wurde wie die Essigsäurebestimmung im Tetraacetylakonin ausgeführt. Der Körper wurde weiter durch das Golddoppelsalz identifiziert. Durch diese Untersuchungen ist die Natur der im Aconitin vorhandenen 9 Sauerstoffatome aufgeklärt, indem 5 Sauerstoffatome als Hydroxyle (von denen 3 alkoholischer Natur sind) und 4 Sauerstoffatome als Methoxyle vorhanden sind.

*Zur Chemie des Aconitins;* von Dunstan und A. Henry<sup>1</sup>. Verff. geben die Möglichkeit zu, daß zwei einander sehr ähnliche Akonitine existieren. Das Aconitin von der Formel  $C_{34}H_{47}NO_{11}$  ist das einzige zur Zeit sicher erforschte giftige Alkaloid von Aconitum Napellus. Auch ist es nach Ansicht der Verff. nicht ausgeschlossen, daß ähnlich den indischen Aconitumarten auch das europäische Aconitum Napellus Variationen zeigt, deren Vorhandensein und Charakter als selbständige Spezies die weitere chemische Untersuchung vielleicht erst mit Sicherheit feststellen wird. Verff. stellten die heute bekannten Akonitine in folgender Weise nebeneinander: Aconitin ist Acetylbenzylakonin:  $C_{21}H_{27}NO_3OAc(OMe)_4OBz$ . Japakonitin ist Acetylbenzylbenzakonin:  $C_{21}H_{29}NO_3OAc(OMe)_4OBz$ . Indakonitin ist Acetylbenzylpseudakonin:  $C_{21}H_{27}NO_3OAc(OMe)_4OBz$ . Pseudakonitin ist Acetylveratrylpseudakonin:



Bikhakonitin ist Acetylveratrylbikhakonin:  $C_{21}H_{27}NO_3OAc(OMe)_4OVe$ . Danach scheinen alle Akonitine den gleichen Kern zu haben, dessen Formel  $C_{21}H_{26}N$  oder  $C_{21}H_{24}N$  lauten dürfte. Als neues ungiftiges Alkaloid bzw. als neues Atisin haben Verff. ein sogen. Palmatisin isoliert, welches dem Atisin aus Aconitum heterophyllum ähnlich, aber noch nicht erforscht ist.

*Beiträge zur Kenntnis der Angosturabasen* lieferten H. Beckurts und G. Frerichs<sup>2</sup>. Außer den bereits bekannten 4 kristallisierenden Alkaloiden Cusparin, Cusparidin, Galipin und Galipidin enthält die Angosturarinde noch ein fünftes  $C_{24}H_{36}N_2O_8$ , Schmp. 54°, das im Gegensatz zu den anderen in Äther unlöslich ist. Die Verff. nannten es Cusparein. Es bildet mit Säuren keine Salze, besitzt gegenüber höheren Temperaturen eine außerordentliche Beständigkeit und liefert mit oxydierenden Agentien eine tiefrote Flüssigkeit, die bald unter Trübung einen roten teerartigen Farbstoff abscheidet. Weiter berichteten die Verff. über einige Salze und Halogensubstitutionsprodukte des Cusparins, sowie über Versuche mit Galipidin. Bei der Alkalischemelze bildet das Galipin wie das Cusparin Protokatechusäure. Galipidin wird bei Einwirkung von Brom pentasubstituiert, durch Halogenalkyl alkyliert. Die aus dem alkylierten Produkt durch feuchtes Silberoxyd erhaltene Ammoniumbase bildet durch Wasserabspaltung Methylgalipidin. Es gelang nicht, aus Galipidin mit Methylenjodid, Äthylenjodid oder Äthylenbromid Additionsprodukte zu erhalten.

1. Chem. and Drugg. 1905. No. 1345.

2. Arch. d. Pharm. 1905, 470.

Über das Berberin; von J. Gadamer<sup>1</sup>. Das Berberin vermag als Aldehyd zu reagieren, doch sind seine Derivate von geringer Beständigkeit.

Über die Konstitution der Pseudoammoniumbasen mit Berücksichtigung der Alkaloide auf deren Umwandlungsprodukte (Berberin und verwandte Basen); von J. Gadamer<sup>2</sup>.

Über ein kristallinisches Alkaloid (Calycanthin) aus *Calycanthus glaucus*; von M. Gordin<sup>3</sup>. Aus den Samen von *Calycanthus glaucus* hat der Verf. durch Extraktion mit heißem Alkohol, Überführung in das Sulfat, Auswaschen desselben mit Aceton und Zersetzen der wässrigen Lösung des Sulfats mit Kaliumhydroxyd ein Alkaloid isoliert, das er Calycanthin nennt. Es ist in den Samen zu etwa 2 % enthalten. Aus einer Mischung von Aceton und Wasser kristallisiert das Alkaloid in farblosen,  $\frac{1}{2}$  Mol. Kristallwasser enthaltenden Kristallen, die bei 216–218° schmelzen. Bei drei- bis vierstündigem Erhitzen gibt es sein Kristallwasser ab, in wasserfreiem Zustande schmilzt es bei 243–244°, es ist nach der Formel  $C_{11}H_{14}N_2$  zusammengesetzt. Verf. hat eine Reihe von Salzen dargestellt und verschiedene Reaktionen des Alkaloids beschrieben, von denen die Reduktion von Goldsalzen in alkalischer Lösung, die Rosafärbung mit Schwefelsäure und Zucker sowie die Grünfärbung mit Salpetersäure charakteristisch sind. Die physiologische Prüfung des Alkaloids hat eine spezifische Wirkung desselben auf das Herz und das Rückenmark — ähnlich der des Strychnins — ergeben.

Beiträge zur Chemie des Chelidonins lieferten Schlotterbeck und Knapp<sup>4</sup>. Dieses Alkaloid hat die Formel  $C_{20}H_{16}NO_6 \cdot H_2O$ , Schmelzpunkt 136°. Es enthält ein Hydroxyl und bildet Acetyl- und Benzoylverbindungen. Bei der Alkalischemelze gibt es einen phenolartigen Körper, wahrscheinlich Protokatechualdehyd. Bei der Behandlung mit Platinchlorid in der Kälte bildet sich eine Mischung von weißem, amorphen Monochlor-Chelidonin  $C_{20}H_{16}ClNO_4$  und einer amorphen Leukoverbindung  $C_{20}H_{17}ClNO_4$ . In der Hitze gibt Platinchlorid dieselben beiden Verbindungen neben einer farblosen, kristallinischen Chlorbase, welche 2 Wasserstoffatome weniger enthält, die mit Säuren rote Salze bildet. Es zeigt sich hier eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Sanguinarin, welches in freiem Zustande ebenfalls farblos ist, jedoch rote Salze bildet. Durch eine Mischung aus Salpetersäure und Eisessig wird Chelidonin in der Kälte bei längerer Einwirkung zu einer kristallisierenden, bei über 300° schmelzenden Säure oxydiert.

Die quantitative Trennung der Coniumalkaloide läßt sich nach J. v. Braun<sup>5</sup> am besten wie folgt ausführen: Nachdem man das Hauptalkaloid Coniin so gut wie möglich herausfraktioniert und das hochsiedende Conhydrin (und Pseudoconhydrin) in den Rückständen angesammelt hat, benzyliert man in alkalischer Lösung

1. Arch. d. Pharm. 1905, 80–42.

2. Ebenda 1905, 12–29.

3. Journ. Amer. Chem. Soc. 1905, 144.

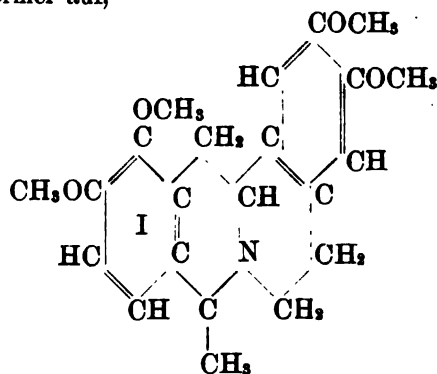
4. Amer. Drugg. 1905, 144.

5. Ber. d. d. Chem. Ges. 1905. 38, 8108.

und schüttelt das tertiäre Methylconiin mit verdünnter Säure aus. Durch die Benzoylierung ist der Rest des Coniins in Benzoylconiin übergegangen, das  $\gamma$ -Conicein aber zu Propyl- $\delta$ -benzoylaminobutylketon,  $C_8H_7.CO.[CH_2]_4.NH.COC_6H_5$ , aufgespalten worden. Da letzteres nicht destillierbar, in Äther wenig löslich, in Laugen unlöslich ist, ersteres aber unzersetzt destillierbar und in den genannten Solventien löslich ist, läßt sich die Trennung ohne große Schwierigkeiten durchführen.

*Über isomere Coniniumjodide.* Die isomeren Verbindungen unterscheiden sich durch Schmelzpunkt, Löslichkeit, Drehungsvermögen, Kristallform und auch durch verschiedene physiologische Wirkung. Hildebrandt<sup>1</sup> unterzog die Aethyl-benzyl-, Propyl-benzyl-, Butyl-benzyl- und Isoamyl-benzyl-Coniniumjodide einer vergleichenden Untersuchung, und es hat sich herausgestellt, daß die niedriger schmelzenden Isomeren eine geringere Giftwirkung besitzen, als die höher schmelzenden. Bei den Aethyl-, Propyl- und Butyl-Verbindungen ergab sich mit steigendem Molekulargewicht eine Verminderung der Giftwirkung, indem die Dosen, welche eben ausreichten, um bei mittelgroßen Fröschen lähmende, curareartige Wirkungen zu erzeugen, bei Anwendung der niedriger schmelzenden  $\alpha$ -Verbindungen betrugen: Aethylverbindung 2,6 mg, Propylverbindung 4,6 mg, Butylverbindung 7,2 mg, bei den höher schmelzenden ( $\beta$ -Verbindungen): Aethylverbindung 1,5 mg, Propylverbindung 3,8 mg, Butylverbindung 6,4 mg. Ein abweichendes Verhalten zeigen die Isoamylderivate, indem hier die eben wirksamen Dosen, 2,4 mg bzw. 2,0 mg, nahezu den bei den Aethylverbindungen ermittelten gleichkommen. Bei Kaninchen bewirkten bereits Dosen von 0,1 g der Aethylderivate, innerlich gereicht, anhaltende Lähmung der hinteren Extremitäten, und zwar ist auch hier die höher schmelzende Verbindung die stärker wirksame. Die Körper zeigen eine erheblich größere Giftigkeit als Coniin und N-Aethyl-Coniin.

*Über Corydalisalkaloide;* von J. Gadamer<sup>2</sup>. Verf. setzte seine Untersuchungen über Corydalisalkaloide fort. In Gemeinschaft mit O. Haars stellte er für das Corydalin die folgende Konstitutionsformel auf,



1. Ber. d. D. chem. Ges. 1905, 597.

2. Arch. d. Pharm. 1905, 147—198.

zu der nur noch die Ortsbestimmung der beiden Methylgruppen im Kern I aussteht. Die Prüfung der Corydalisalkaloide auf ihre physiologische Wirksamkeit ergab nach Hans Meyer und Fr. Peters eine nahe Beziehung zu den Papaveraceen und die Existenz dreier Gruppen, die sich mit den chemischen decken.

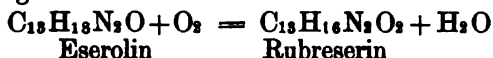
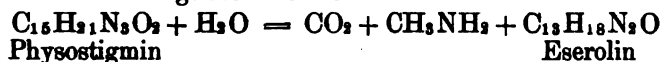
*Über ein Alkaloid aus der Mohrrübe* berichtete A. Pictet<sup>1</sup>. Verf. isolierte aus den Blättern der kultivierten Mohrrübe (*Daucus Carota*) kleine Mengen eines neuen Alkaloïds. Dasselbe ist flüssig, in Wasser mit stark alkalischer Reaktion löslich und riecht ähnlich wie Coniïn oder Nikotin, ist aber von beiden Basen verschieden. Die nähere Untersuchung ist noch auszuführen.

*Versuche zur Synthese des Ephedrins*; von E. Schmidt und F. Flaecher<sup>2</sup>.

*Über die Ersatzmittel des Kokains*; von Fr. Höger<sup>3</sup>.

*Nervocidin*; von R. Lüders<sup>4</sup>. Das Nervocidin, das Alkaloid einer indischen Pflanze Basu-Basu, von anderen als Gasu-Basu bezeichnet, ist ein natürlich vorkommendes Lokalanästhetikum. Von Fenivessy in Budapest geprüft, sollen schon 0,1%ige Lösungen genügen, um die Cornea des Auges der Warmblüter unempfindlich zu machen. Es erzeugt jedoch hier schon in 0,2%iger Lösung bei Applikation weniger Tropfen am menschlichen Auge ein von Tränen begleitetes Gefühl des Brennens und erst nach 20 Minuten tritt Anästhesie ein, die etwa 5 Minuten andauert. 2%ige Lösungen bewirken an Tieraugen schädliche Nebenwirkungen. Eine Anwendung, die mit großer Vorsicht zu erfolgen hat, hat das Alkaloid bis jetzt eigentlich nur in der Zahnheilkunde gefunden, wo es sich in gewissen Fällen als recht brauchbar erwiesen hat. Die bis jetzt gewonnenen Erfahrungen lehren, daß im Nervocidin ein ungemein starkes Lokalanästhetikum vorliegt, das den Vorteil sehr langer Nachwirkung besitzen soll.

*Die Konstitution des Physostigmins*,  $C_{15}H_{21}N_3O_2$ , läßt sich nach W. Heubner<sup>5</sup> durch die Formel  $CH_3NH-CO-NH-C_{13}H_{18}N-OH$  darlegen. Physostigmin zerfällt in Eserolin und Rubreserin nach folgenden Formeln:



Reines Rubreserin ist in neutraler Lösung beständig, in alkalischer geht es leicht in Physostigminblau über. Über die chemische Natur des letzteren ist noch nichts bekannt. Behandelt man eine Physostigminlösung längere Zeit mit Kalilauge, so wird allmählich alles Physostigmin zerstört, es bildet sich Eserolin, das in Äther löslich und unwirksam ist. Leitet man durch eine Lösung des reinen

1. Chem.-Ztg. 1905, 1249.

2. Arch. d. Pharmaz. 1905, 78.

3. Apoth.-Ztg. 1905, 886.

4. Chem. Ind. 1905, 262.

5. Arch. f. exp. Pathol. u. s. w. 1905, 53, Heft 4; d. Pharm. Ztg. 1905, 1019.

Alkaloids drei Tage Luft und Sauerstoff, so entsteht bei gleichzeitigem Erwärmen auf 80–90° nur Rubreserin. Beim Eintrocknen, Eindampfen und längere Zeit fortgesetzten Kochen entstehen Physostigminblau und braune amorphe Produkte.

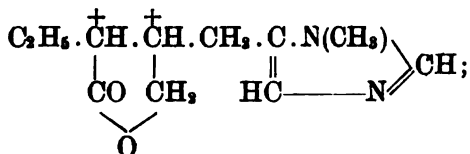
*Über ein neues Physostigminpräparat zur Verwendung in der Augenpraxis (Eserinöl); von E. Wild<sup>1</sup>.* Verf. empfiehlt an Stelle der wässrigen Eserinlösungen wegen ihrer schmerzerregenden Wirkung solche in Öl anzuwenden, und zwar wirkt eine Lösung von salizylsaurem Physostigmin in Öl vollständig schmerzfrei. Zur Darstellung der Lösung werden 0,2 g Physostigmin. salicyl. in einem kleinen Porzellanmörser zerrieben und in demselben bei konstant 100° getrocknet. Eine höhere Temperatur ist zu vermeiden, da sonst unter Braunfärbung eine Zersetzung des Eserins eintritt. Hierauf wird dasselbe in ein sorgfältig ausgetrocknetes Glaskölbchen, welches 40 g feinstes Nizzaer Olivenöl enthält, gebracht. Durch kräftiges Schütteln wird eine exakte Verteilung herbeigeführt. Diese Ölmischung wird alsdann im Trockenofen allmählich auf 150–158° erhitzt. Bei etwa 150° beginnt die Auflösung des Eserins. Bei 158° tritt nach zwei- bis dreimaligem Umschütteln in ca. 20 Minuten eine vollständig klare Auflösung ein. Eine Erhitzung über 160° ist wegen der leichten Zersetzlichkeit des Alkaloids zu vermeiden. Ashton<sup>2</sup> empfiehlt zur Herstellung von Eserinöl nicht das Salizylat, sondern das freie Alkaloid in sterilisiertem Öl zu lösen, da es im Gegensatz zu seinen Salzen leicht und völlig klar in Öl löslich ist.

Über *Pilocarpin*, besonders über die von diesem sich ableitenden Säuren, berichtete Pinner<sup>3</sup>, wobei er ein drittes Isomeres, das *Metapilocarpin*,  $C_{11}H_{16}N_2O_2 + H_2O$  entdeckte und weitere Gründe für seine schon früher geäußerte Ansicht beibrachte, daß das Pilocarpin ein Glyoxalinderivat sei.

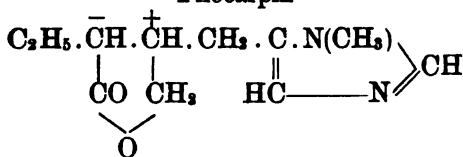
*Überführung von Iso-Pilocarpin in Pilocarpin.* Bei weiterer Erörterung der Verwandtschaft zwischen Pilocarpin und Iso-Pilocarpin zeigte H. A. D. Jowett<sup>4</sup>, daß die Ansicht, die Alkaloide wären stereoisomer, durch seine Untersuchungen unterstützt wurde. Pinner's<sup>5</sup> Ansicht, die Isomerie sei nicht nur stereochemisch, sondern auch strukturell, habe sich dagegen als anfechtbar erwiesen. Wenn die Alkaloide stereoisomer wären, so müßte eine Überführung des Iso-Pilocarpins in Pilocarpin durch dasselbe Reagens möglich sein, welches Pilocarpin in Iso-Pilocarpin umändert; bei einer Struktur-Isomerie würde diese Konversion nicht vor sich gehen. Durch Erhitzen von reinem Iso-Pilocarpin mit alkoholischem Kali wurde eine Mischung erhalten, aus welcher sich 80 % reines Pilocarpin abschieden, und von den Mutterlaugen konnte nach dem Umkristallisieren und der Umwandlung in Hydrochlorid noch eine kleine Menge reines Pilocarpin isoliert werden.

1. Pharm. Ztg. 1905, 208. 2. Pharm. Journ. 1904, 645. 3. Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 38, 510, 2566. 4. Proceed. Chem. Soc. 21, 173; d. Pharm. Ztg. 1905, 604. 5. Ber. d. D. chem. Ges. 1905, 1570.

Die Identität des letzteren wurde geprüft durch Bildung des Hydrochlorids (Schmelzp. 201°,  $[\alpha]_D + 92,8^\circ$ ), und des Nitrats (Schmelzp. 177–178°). Danach glaubt Verf., daß die Alkaloide fast sicher stereoisomer wären und man ihnen nachfolgende Formeln geben könnte:



## Pilocarpin



### Iso-Pilocarpin.

**Rizinin**, das Alkaloid der Rizinussamen, stellten L. Maquenne und L. Philippe<sup>1</sup> her, indem sie Rizinussamen-Preßkuchen zunächst mit kochendem Wasser vollständig auszogen, die Auszüge bis zur Sirupdicke eindampften und dann mit Weingeist extrahierten. Nach dem Eindampfen erfolgte deren Behandlung mit siedendem Chloroform, worin sich das Rizinin löst und nach dem Abdunsten dieses Lösungsmittels in kristallinischer Form zurückbleibt. Durch zweimaliges Umkristallisieren, zunächst in Chloroform-Weingeist, sodann in Wasser, konnte das Rizinin rein erhalten werden mit einem Schmelzpunkte von 201,5° C.; die Ausbeute betrug 250 g aus 124 kg Preßkuchen. Die Analyse führte zu der empirischen Formel:  $C_8H_8N_2O_2$ . Beim Verseifen mit Kaliumkarbonat zerfällt das Rizinin in Methylalkohol und Rizininsäure, die sich bei 320° ohne Schmelzen zersetzt und in neutralen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150° zerfällt das Rizinin in Ammoniak, Kohlendioxyd und einem neuen Körper von der Formel:  $C_8H_7NO_2$ , vermutlich Methoxy-pyridon.

Über die Oxydation des Sparteins berichteten R. Willstätter und W. Marx<sup>1</sup>. Verff. fanden bei der Oxydation des Sparteins mit Chromsäure neben den Basen Spartyrin und Oxysparteïn noch einen indifferenten Körper von der Formel  $C_{15}H_{24}O_4N_2$ .

**Die Trennung von Strychnin und Brucin;** von D. Howard<sup>2</sup>. Verf. zeigte, daß die Mängel der Kellerschen Methode dem Gebrauch von Chloroform und Äther als Lösungsmittel zuzuschreiben sind. Das Brucin kann vollständig zerstört werden, ohne daß dabei

1. Schweiz. Wochenschr. 1904, 301.

**1905, 1772.**

1905, 415.

**2. Ber. d. D. chem. Ges.**

3. The Analyst 80, 261—264; d. Biochem. Centralbl.

Dr. James H. Jones, Jr., 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 354, 355, 356, 357, 358, 359, 360, 361, 362, 363, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 370, 371, 372, 373, 374, 375, 376, 377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385, 386, 387, 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400, 401, 402, 403, 404, 405, 406, 407, 408, 409, 410, 411, 412, 413, 414, 415, 416, 417, 418, 419, 420, 421, 422, 423, 424, 425, 426, 427, 428, 429, 430, 431, 432, 433, 434, 435, 436, 437, 438, 439, 440, 441, 442, 443, 444, 445, 446, 447, 448, 449, 450, 451, 452, 453, 454, 455, 456, 457, 458, 459, 460, 461, 462, 463, 464, 465, 466, 467, 468, 469, 470, 471, 472, 473, 474, 475, 476, 477, 478, 479, 480, 481, 482, 483, 484, 485, 486, 487, 488, 489, 490, 491, 492, 493, 494, 495, 496, 497, 498, 499, 500, 501, 502, 503, 504, 505, 506, 507, 508, 509, 510, 511, 512, 513, 514, 515, 516, 517, 518, 519, 520, 521, 522, 523, 524, 525, 526, 527, 528, 529, 530, 531, 532, 533, 534, 535, 536, 537, 538, 539, 540, 541, 542, 543, 544, 545, 546, 547, 548, 549, 550, 551, 552, 553, 554, 555, 556, 557, 558, 559, 560, 561, 562, 563, 564, 565, 566, 567, 568, 569, 570, 571, 572, 573, 574, 575, 576, 577, 578, 579, 580, 581, 582, 583, 584, 585, 586, 587, 588, 589, 590, 591, 592, 593, 594, 595, 596, 597, 598, 599, 600, 601, 602, 603, 604, 605, 606, 607, 608, 609, 610, 611, 612, 613, 614, 615, 616, 617, 618, 619, 620, 621, 622, 623, 624, 625, 626, 627, 628, 629, 630, 631, 632, 633, 634, 635, 636, 637, 638, 639, 640, 641, 642, 643, 644, 645, 646, 647, 648, 649, 650, 651, 652, 653, 654, 655, 656, 657, 658, 659, 660, 661, 662, 663, 664, 665, 666, 667, 668, 669, 670, 671, 672, 673, 674, 675, 676, 677, 678, 679, 680, 681, 682, 683, 684, 685, 686, 687, 688, 689, 690, 691, 692, 693, 694, 695, 696, 697, 698, 699, 700, 701, 702, 703, 704, 705, 706, 707, 708, 709, 710, 711, 712, 713, 714, 715, 716, 717, 718, 719, 720, 721, 722, 723, 724, 725, 726, 727, 728, 729, 730, 731, 732, 733, 734, 735, 736, 737, 738, 739, 740, 741, 742, 743, 744, 745, 746, 747, 748, 749, 750, 751, 752, 753, 754, 755, 756, 757, 758, 759, 760, 761, 762, 763, 764, 765, 766, 767, 768, 769, 770, 771, 772, 773, 774, 775, 776, 777, 778, 779, 780, 781, 782, 783, 784, 785, 786, 787, 788, 789, 790, 791, 792, 793, 794, 795, 796, 797, 798, 799, 800, 801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 808, 809, 810, 811, 812, 813, 814, 815, 816, 817, 818, 819, 820, 821, 822, 823, 824, 825, 826, 827, 828, 829, 830, 831, 832, 833, 834, 835, 836, 837, 838, 839, 840, 841, 842, 843, 844, 845, 846, 847, 848, 849, 850, 851, 852, 853, 854, 855, 856, 857, 858, 859, 860, 861, 862, 863, 864, 865, 866, 867, 868, 869, 870, 871, 872, 873, 874, 875, 876, 877, 878, 879, 880, 881, 882, 883, 884, 885, 886, 887, 888, 889, 890, 891, 892, 893, 894, 895, 896, 897, 898, 899, 900, 901, 902, 903, 904, 905, 906, 907, 908, 909, 910, 911, 912, 913, 914, 915, 916, 917, 918, 919, 920, 921, 922, 923, 924, 925, 926, 927, 928, 929, 930, 931, 932, 933, 934, 935, 936, 937, 938, 939, 940, 941, 942, 943, 944, 945, 946, 947, 948, 949, 950, 951, 952, 953, 954, 955, 956, 957, 958, 959, 960, 961, 962, 963, 964, 965, 966, 967, 968, 969, 970, 971, 972, 973, 974, 975, 976, 977, 978, 979, 980, 981, 982, 983, 984, 985, 986, 987, 988, 989, 990, 991, 992, 993, 994, 995, 996, 997, 998, 999, 1000, 1001, 1002, 1003, 1004, 1005, 1006, 1007, 1008, 1009, 1010, 1011, 1012, 1013, 1014,



das Strychnin angegriffen wird, wenn nur die Temperatur tief genug gehalten wird.

*Über Strychninkakodylat*<sup>1</sup>. Das Strychninkakodylat ist eine wenig beständige Verbindung; schon beim Auflösen in Wasser wird es dissoziiert, auch ein Zusatz von Glycerin zu der Lösung, der von Eysserie zur Vermeidung der Zersetzung empfohlen wurde, kann die Abscheidung von Strychnin nicht verhindern. Die Lösung reagiert sauer, die in Lösung befindliche Kakodylsäure vermag das Strychnin nicht in Lösung zu halten, und um dasselbe in Lösung zu bringen, wäre ein Zusatz von Säure, etwa Schwefelsäure, erforderlich. Eine solche Lösung würde aber bei Einspritzungen unter die Haut große Schmerzen verursachen. Um das Strychninkakodylat für therapeutische Zwecke nutzbar zu machen, wird empfohlen, Natriumkakodylat und Strychninsulfat zur Herstellung einer neutralen Lösung zusammenzubringen, und zwar sind zur Darstellung von 1,0 g Strychninkakodylat 0,37 g Strychninsulfat und 1,05 g Natriumkakodylat erforderlich.

*Isostrychnin*. Pictet und Bacovesco<sup>2</sup> fanden, daß das einfache Erhitzen einer Strychninlösung auf 160–180° schon genügt, das Strychnin umzuwandeln. Doch entsteht hierbei nicht eine sauerstoffreichere Verbindung des Alkaloïds, sondern ein Isomeres, welches Isostrychnin genannt wurde. Dasselbe bildet bei 214,5° schmelzende Kristalle von bitterem Geschmack, die gegen das polarisierte Licht inaktiv und etwa 30 mal weniger giftig sind als das Strychnin.

*Einwirkung von Calciumpermanganat auf die Alkaloïde, insbesondere auf Strychnin*; von G. Baudran<sup>3</sup>. Behandelt man eine Lösung von Strychninchlorhydrat oder -sulfat bei 37° solange mit kleinen Portionen einer 5%igen Calciumpermanganatlösung, bis Ammoniumsulfovanadat und Phosphormolybdänsäure weder eine violette, bezw. rosa Färbung, noch einen Niederschlag hervorrufen, was nach etwa 10 Tagen der Fall ist, filtriert die Lösung sodann und dampft sie im Vakuum ein, so erhält man einen goldgelben Rückstand, der gegen die allgemeinen Alkaloïdreagenzien indifferent ist und sich nur mit 1%iger Guajakollösung unter Abscheidung eines weinroten, anscheinend mit dem Tetraguajacochinon von Bertrand identischen Körpers färbt. Es dürften sich also synthetische Oxydasen und ähnliche Körper gebildet haben. Der erwähnte gelbe Rückstand ist in Wasser und Alkohol löslich; beim Eindunsten der Lösungen in der Kälte tritt ein aromatischer, an Benzoeester erinnernder Geruch auf. Wird dieser Rückstand mit Strychnin vermischt, so hebt er dessen Giftwirkung, wie Versuche an Meerschweinchen gezeigt haben, auf. Aconitin und Morphin lieferten analoge Resultate.

*Strychninoxyd* erhielten Pictet und Mattison<sup>4</sup> durch Oxy-

1. Bull. commero. 1905, 183.

2. Journ. de Pharm. et de Chim.

1905, No. 10.

3. Compt. rend. 139, 1000–2.

4. Ber. d. D. chem.

Ges. 1905, 2782.

dation von Strychnin mit 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung. Es scheidet sich beim Erkalten in großen farblosen Prismen von der Formel  $C_{21}H_{22}N_2O_8 + 3H_2O$  aus. Es ist eine einsäurige Base, seine Salze sind meistens schwer löslich in Wasser, alle kristallisieren wasserfrei. Physiologische Versuche zeigten, daß die Giftigkeit der Strychninoxyde erheblich kleiner ist, als die des Strychnins. Brucin gibt auf dieselbe Weise ein schön kristallisiertes Oxyd, mit dessen Untersuchung die Verff. noch beschäftigt sind.

*Über die Einwirkung von Brom auf Strychnin;* von H. Beckurts<sup>1</sup>. Bei Einwirkung von überschüssigem Brom auf Strychninhydrobromid entsteht Bromstrychnintribromid, das sich wie das Dibromid durch Alkohol, alkoholische Kalilauge, Wasserstoff in statu nascendi, sowie Schwefelwasserstoff in Bromstrychnin überführen läßt, also als Additionsprodukt von Bromstrychnin und Brom angesehen werden muß.

*Mitteilungen über das Yohimbin. Die Methylierung der Yohimboasäure;* von L. Spiegel und H. Kaufmann<sup>2</sup>.

## 6. Glykoside und Bitterstoffe.

*Über die Wanderungen der Glykoside in den Pflanzen* hat W. Russel<sup>3</sup> in zwei auf einander folgenden Jahren bei zahlreichen Pflanzen Beobachtungen angestellt und dabei bestätigt, daß die einmal gebildeten Glykoside befähigt sind, im Verlaufe der Vegetation ihren Platz zu ändern. Die Schwankungen des Glykosidgehalts während der Vegetation, die Wanderung dieser Stoffe, ihre Anhäufung in bestimmten Organen während der winterlichen Ruheperiode und ihre häufige Gegenwart in den Samen lassen es nach Ansicht des Verf.s nicht zu, die Glykoside als einfache Ausscheidungsprodukte zu betrachten; sie sind, wenn nicht eigentliche Reservestoffe, so doch bis zu einem gewissen Grade ausnutzbare Produkte der Zelltätigkeit. Der Glykosidgehalt nimmt bei denjenigen Pflanzen beträchtlich zu, die man durch Kultivieren im Dunkeln oder durch Bedecken mit Erde der Wirkung des Lichts entzieht. Das Maximum der Konzentration der Glykoside findet man im Winter in den unterirdischen Organen.

*Die Formel des Barbaloin's* ist nach Tilden:  $C_{16}H_{18}O_7$ , während ihm Léger die Formel  $C_{21}H_{20}O_8$  zuerteilt und es für ein dem Frangulin isomeres Glykosid erklärt. Nach den Untersuchungen von Jowett und Potter<sup>4</sup> ist die Tildensche Formel die richtige. Diese Autoren konnten aus dem Tribrombarbaloin ein gut kristallisierendes Acetylderivat erhalten, in dem, nach dem Bromgehalt berechnet, 4 Acetylgruppen vorhanden waren, so daß also Barbaloin 4 Hydroxylgruppen besitzen müßte.

*Über das Methylnataloëmodin und das Nataloëmodin;* von E.

1. Arch. d. Pharm. 1905, 493—496
2. Ber. d. D. chem. Ges. 1905, 2825.
3. Compt. rend. 139, 1230—32; d. Chem. Centralbl. 1905, I, 389.
4. Pharm. Journ. 1905, 856; d. Pharm. Centralh. 1905, 880.

Léger<sup>1</sup>. Im weiteren Verlauf seiner Untersuchungen über die Natalaloe berichtete und ergänzte Verf. seine früheren Angaben wie

folgt: Das Methylnataloëmodin  $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{CH} \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ ,

kristallisiert nicht bloß orangegelb, sondern in orangefarbenen Nadeln. Durch 15–18stündiges Erhitzen mit einem großen Überschuß von Ätzkali auf nahezu 300° wird es zum größten Teil in ein schwarzes, alkalilösliches Pulver verwandelt, welches nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure an Äther eine geringe Menge einer Säure, wahrscheinlich  $\alpha$ -Oxyisophtalsäure, abgibt. Durch rauchende Salpetersäure wird das Methylnataloëmodin glatt zu Oxalsäure oxydiert. Durch mehrstündige Einwirkung von überschüssigem Brom im Rohr bei 130° entsteht Pentabrommethylnataloëmodin,  $\text{C}_{18}\text{H}_7\text{O}_5\text{Br}_5$ , welches aus Holzgeist in mahagonifarbigen Nadeln vom Schmelzpunkt 293–295° kristallisiert und sich in verdünnten Alkalien mit kirschroter Farbe löst. Durch vierstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 130° geht das Methylnataloëmodin in ein aus Holzgeist in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 169° kristallisierendes Diacetylderivat über. Wird das Methylnataloëmodin mit bei 0° gesättigter Salzsäure unter Druck auf 180° erhitzt, so spaltet es eine Methylgruppe als Chlormethyl ab und geht

in Nataloëmodin,  $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{CH} \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OH}_3 \end{smallmatrix} + \text{H}_2\text{O}$ , über.

Dieses Nataloëmodin schmilzt bei 214,5°, löst sich in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit johannisbeerroter, in verdünnten, wässrigen Alkalien mit kirschroter Farbe, die durch überschüssiges Alkali in Violett übergeht. Das Triacetylderivat des Nataloëmodins bildet citronengelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 203,7°.

*Über das Iso-Artemisin*; von E. Wedekind und St. Koch<sup>2</sup>. Es sind bis jetzt 3 Verbindungen bekannt, die als Oxysantonine  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_4$  betrachtet werden können: Artemisin, der natürliche Begleiter des Santonins in der *Artemisia maritima*, und die von Jaffé isolierten physiologischen Oxydationsprodukte des Santonins,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxysantonin. Verff. haben ein viertes Oxysantonin erhalten, das Iso-Artemisin  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_4$ , indem sie im Monochlorsantonin  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{Cl}$  das Chlor durch die Hydroxylgruppe ersetzen durch Einwirkung von alkohol. Kali unter Druck bei 100°. Das so erhaltene  $\delta$ -Oxysantonin oder Iso-Artemisin schmilzt bei 214–215°, ist in der Siedehitze leicht löslich und kristallisiert beim Erkalten in schönen, farblosen Prismen wieder aus. In Natronlauge ist es selbst beim Kochen so gut wie unlöslich, wodurch es sich sowohl vom Santonin, wie vom Artemisin unterscheidet.

*Catechin und Acacatechin*. Arthur George Perkin<sup>3</sup> konnte nicht bestätigen, daß Catechin, wie früher gefunden (aus Gambir-

1. Compt. rend. 140, 1464–66. 1845.

2. Ber. d. D. chem. Ges. 1905, 38, 1905, 400. 3. Proc. Chem. Soc., Vol. 21, 1905, 89/90; d. Pharm. Ztg.

catechu), wenn bei  $100^{\circ}$  getrocknet, bei  $175\text{--}177^{\circ}$ , und nach Clauser<sup>1</sup> wasserfrei bei  $210^{\circ}$  schmilzt. Acacatechin,  $C_{15}H_{14}O_6 \cdot 3H_2O$ , verliert über Schwefelsäure  $1H_2O$  und unterscheidet sich hierdurch von Catechin,  $C_{15}H_{14}O_6 \cdot 4H_2O$ , welches unter diesen Bedingungen  $3H_2O$  abgibt. Acacatechintetramethyläther liefert die Acetylverbindung  $C_{15}H_9O_6(CH_3)_4 \cdot C_2H_5O$  (farblose Nadeln, Schmelzp.  $135\text{--}137^{\circ}$ ), und gibt, mit Kaliumpermanganat oxydiert, Veratrin-säure und eine andere Substanz, die wahrscheinlich Phlorogluconol-dimethyläther ist. Catechintetramethyläther verhält sich ähnlich. Mit Schwefel- oder Salzsäure in Gegenwart von Essigsäure gibt Catechin und Acacatechin ein orangerotes Anhydrid, in beiden Fällen von der gleichen Zusammensetzung, unlöslich in alkalischen Lösungen und den gewöhnlichen Solventien, aber nicht identisch mit dem »Catechuretine« von Kraut und Deldin<sup>2</sup> und Elti<sup>3</sup>. Durch Kaliumferricyanid in Gegenwart eines Alkaliacetats oxydiert, geben beide Catechine einen neuen Farbstoff, welcher gebeizte Stoffe in orange- und braunfarbigen Schattierungen färbt.

*Lokalanästhesierende Wirkung der Substanzen der Digitalisgruppe.* An Tierversuchen hat A. Korezki<sup>4</sup> die lokalanästhesierende Wirkung der Lösungen von Strophantin, Digitalin, Adonin und Helleborin auf die Hornhaut und Konjunktivitis des Auges von Kaninchen, die Haut und Nerven des Frosches und auf den Verlust der Sensibilität der Haut bei Warmblütern studiert und kommt zu dem Schluß, daß sie alle wirksam sind. Die Anästhesie tritt später als bei Kokaïn ein, ist aber andauernder. Adonin und Helleborin sind genügend wirksam und greifen die Gewebe weniger an als Strophantin und Digitalin; außerdem ist Adonin weniger giftig als die übrigen Körper und hat daher den Vorzug.

*Vergleichende Untersuchungen über Pfeilgift-Glykoside und andere Glykoside der Digitalisgruppe mit Hilfe des Brechungs-exponenten und der Dispersion;* von M. Krause<sup>5</sup>. Bei allen Pfeilgift-Glykosiden Afrikas aus verschiedenen Gegenden und verschiedenen Ursprungs handelt es sich um dieselbe Verbindung in stereoisomerer Form bzw. um Mischungen stereoisomerer Körper, obwohl das Kristallisationsvermögen und die spezifische Drehung verschieden sind. Diese aus anderen Tatsachen nahegelegte Vermutung wird vom Verf. durch die Resultate der refraktometrischen Untersuchung und des Studiums der Spaltung der Glykoside durch Enzyme nach dem Vorgange E. Fischers sichergestellt.

*Digalen, ein Ersatzmittel des Digitalisinfuses;* von Bibergeil<sup>6</sup>. Verf. prüfte Cloëtts Digalen längere Zeit an Kranken der Charité und hält es für ein Arzneimittel, das wegen seiner stets gleichbleibenden Zusammensetzung genau dosierbar ist, mit leichter Resorbierbarkeit und rascher Wirksamkeit den Vorzug vollkommener Reizlosigkeit für den Magen verbindet und nach den bisherigen

1. Dies. Bericht 1903, 353. 2. Annal. 1863 (128), 285. 3. Ebenda 1877 (136), 332. 4. Russ. Wratsch 1905, 746; d. Pharm. Ztg. 1905, 921.

5. Ztschr. f. exp. Path. I, 680—685; d. Bioch. Centralbl. 1905, 180.

6. Berl. klin. Wochschr. 1905, No. 51.

Erfahrungen eine Kumulation nicht in dem Maße befürchten zu lassen scheint, wie das Digitalisinfus.

Zur Darstellung des amorphen Digitonin verfährt man nach Kiliani<sup>1</sup> am besten folgendermaßen: 1 Teil des trockenen Rückstandes der Mutterlauge von der Darstellung des kristallisierten Digitonins wird in einem Kolben mit 5 Teilen 95 %igem Alkohol übergossen und während 8—10 Stunden häufig umgeschwenkt; dann läßt man ruhig stehen, sodaß nach weiteren 10—12 Stunden die klare Lösung von dem kleberigen Rückstand glatt abgegossen werden kann. Letzterer wird noch zweimal (ohne ihn aufzurütteln), mit Alkohol abgespült, darauf in der Luftleere getrocknet und gewogen. Auf 1 Teil des getrockneten Rückstandes gibt man 20 Teile einer Mischung von 75 % Chloroform und 25 % absolutem Alkohol, schwenkt während mehrerer Stunden kräftig um, läßt über Nacht stehen und gießt die Lösung vom Rückstande ab. Die Menge des Rückstandes beträgt jetzt 16—18 % des ursprünglichen Mutterlaugenrückstandes. Diese so erhaltene Substanz gibt die Schmiedebergische Salzsäurereaktion (beim Erhitzen mit konzent. Salzsäure granat- bis violettrote Färbung) und besitzt nach Verf. dieselbe prozentische Zusammensetzung wie das von Cloëtta dargestellte, in Chloroformalkohol lösliche amorphe Digitonin. Die von Cloëtta angewandte Darstellung dieses Körpers wie auch die weiteren Ausführungen dieses Forschers werden vom Verf. mehrfach bemängelt.

*Klinisches über Digitoxinum solubile Cloëtta (Digalen)* von H. Kottmann<sup>2</sup>. In den meisten Fällen, wo Verf. dieses Präparat zu subkutanen Injektionen verwandte, trat die Digitaliswirkung schon nach 24 Stunden ein; eine Kumulierung scheint selbst bei längerer Anwendung nicht in bedeutendem Maße einzutreten. Dagegen verliefen die Einspritzungen lokal nicht reaktionslos. Als daher das Mittel intravenös gereicht wurde (in Dosen von 1,5—4,5 mg), war schon nach 2—5 Minuten eine deutliche Blutdruckerhöhung wahrnehmbar, die nach  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde ihr Maximum erreichte; die Diurese wurde meist nach der Injektion für längere Zeit eine gute. Eine gefäßverengernde Wirkung auf die Hirn- und Coronararterien scheint das Mittel nicht zu haben.

*Über das Gentiopikrin*; von Tanret<sup>3</sup>. Das Gentiopikrin kristallisiert in orthorhombischen Prismen; es löst sich bei 15° in 4 T. Wasser, 2,3 T. 60 %igem, 5,3 T. 80 %igem, 10,7 T. 90 %igem, 23,3 T. 95 %igem, 54 T. 99,1 %igem Alkohol, in 6,9 T. siedendem 99,1 %igem Alkohol. Gentiopikrin wird durch Kohle sehr leicht zurückgehalten. Das wasserhaltige Gentiopikrin besitzt in wässriger Lösung das  $[\alpha]_D^{20} = -198^\circ 75'$ , das wasserfreie —  $201^\circ 1'$ , ohne Multirotation. Tannin, Magnesiumsulfat und andere neutrale Salze fallen das Gentiopikrin an und für sich nicht, wohl aber läßt sich das in Wasser lösliche Tannat durch Sättigen der Lösung mit

1. Archiv d. Pharm. 1905, 5.      2. Zeitschr. f. klin. Med. 56, 128.  
3. Journ. de Pharm. et de Chim. (8) 83, 1059.

Magnesiumsulfat nahezu völlig zur Abscheidung bringen. Ebenso läßt sich dieses Tannat in verdünnt-alkoholischer Lösung leicht durch Kalk oder feuchtes Bleioxyd zerlegen. Bleisalze erzeugen in der Gentiopikrinlösung in Gegenwart von Ammoniak einen gelblich weißen Niederschlag von der Zusammensetzung  $[C_{10}H_8O_4]_2Pb \cdot 6PbO$ . Fehlingsche Lösung und Ferrisalze werden durch Gentiopikrin reduziert. Konz. Schwefelsäure färbt ein Gemisch von Gentiopikrin und Ammoniummolybdat schön blau, ein solches von Gentiopikrin und Zinnchlorür rot; andererseits wird ein Gemisch von Gentiopikrin und Uranacetat, bezw. Formaldehyd durch Ammoniak orangerot bezw. gelb gefärbt. Verdünnte Mineralsäuren spalten das Gentiopikrin sehr langsam in Glykose und einen dem Saliretin analogen, braunen Körper. Unter dem Einfluß von Emulsin zerfällt das Gentiopikrin in Glykose und Gentiogenin; 20%ige Essigsäure und Aspergillusfermente bewirken eine sehr langsame Spaltung. — Das unlösliche Einwirkungsprodukt von Emulsin auf Gentiopikrin besteht aus einem Gemisch von koaguliertem Emulsin, einer Verbindung von Gentiogenin mit Emulsin, reinem und bereits verändertem, rotem Gentiogenin. Um aus diesem Produkt reines Gentiogenin zu gewinnen, kristallisiert man ersteres mehrfach aus 80 und 60%igem Alkohol um, wobei das bereits veränderte, rote Gentiogenin gelöst bleibt. Reines, bei 100–110° getrocknetes Gentiogenin schmilzt auf dem Maquenneschen Block bei 185° unter Aufblähen, um sofort wieder zu erstarren; ein bei höherer Temperatur getrocknetes Gentiogenin schmilzt dagegen nicht mehr, sondern zersetzt sich unter Bräunung. Reines Gentiogenin,  $C_{10}H_{10}O_4$ , stellt mikroskopische Nadeln dar, die frei von bitterem Geschmack sind, sich in kaltem Wasser schwer, in Äther gar nicht, in Essigester nur wenig lösen. 1 T. Gentiogenin löst sich in der Siedehitze in 25 T. Holzgeist, in der Kälte in 60 T. 80%igem, 87 T. 90%igem Alkohol und in 12 T. siedendem, 60%igem Alkohol. Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid in Gegenwart von etwas Zinnchlorür bildet das Gentiogenin ein Tetraacetin,  $C_{10}H_6[C_2H_3O_2]_4$ , Kristalle vom Schmp. 207–210°, während die Einwirkung von Essigsäureanhydrid allein zu dem Äther  $C_{20}H_{18}O_7$ , schwefelgelbe Nadeln, Schmp. 324–26°, führt. — Werden einige mg Gentiogenin in 4–5 Tropfen konz. Schwefelsäure gelöst und nach wenigen Augenblicken ein paar Tropfen Wasser zugesetzt, so entsteht eine intensiv blaue Färbung, die auf weiteren Wasserzusatz nicht verschwindet. Der eben erwähnte Äther,  $C_{20}H_{18}O_7$ , sowie das bei 185° schmelzende, wasserhaltige Gentiogenin geben diese blaue Farbenreaktion ebenfalls, nicht aber das mit verdünnter Schwefelsäure erhitze Gentiogenin und der dem Saliretin analoge braune Körper. Das amorphe Gentiogenin, welches die erwähnte blaue Farbenreaktion nicht mehr mit der gleichen Schärfe gibt, besitzt die Zusammensetzung des wasserfreien Gentiogenins und stellt das Produkt einer beginnenden Zersetzung des Gentiogenins dar, welches bei der Spaltung des Gentiopikrins durch Emulsin bis zu 50% der gesamten Gentiogeninmenge betragen kann. — Beim

Trocknen der Enzianwurzel verschwindet das Gentiopikrin zum weitaus größten Teil infolge der Wirkung der in der Wurzel enthaltenen Enzyme. Neben Invertin und Emulsin enthält die Wurzel eine Oxydase und eine Peroxydase.

*Über das Gentiamarin;* von Tanret<sup>1</sup>. Das Gentiamarin aus der Enzianwurzel bildet ein amorphes Pulver von sehr unangenehm bitterem Geschmack, welches sich in Wasser und absolutem Alkohol in allen Verhältnissen löst, je nach der geringen Menge beigemengten Gentiopikrins ein  $[\alpha]_D$  von  $-80$  bis  $-90^\circ$  zeigt, sich mit Eisensalzen mäßig schwarz färbt und Fehlingsche Lösung reduziert. Mit Ammoniumvanadat gibt das Gentiamarin keine Farbenreaktion. Emulsin oder 4%ige Schwefelsäure spalten das Glykosid in Glykose und einen amorphen, kastanienbraunen, unlöslichen Körper. Letzterer gibt mit konz. Schwefelsäure und Wasser keine der blauen Gentiopikrinreaktion analoge Färbung. Das bei  $110^\circ$  getrocknete Gentiopikrin liefert bei der Elementaranalyse Zahlen, welche auf die Formeln  $C_{16}H_{22}O_{10}$  oder  $C_{16}H_{20}O_{10}$  stimmen. Das Gentiamarin ist kein Laktone.

*Über Gynocardin;* von Power und Lees<sup>2</sup>. Das Gynocardin, ein blausäurebildendes Glykosid aus *Gynocardia odorata*, kristallisiert in prismatischen Kristallen mit  $1\frac{1}{2}$  Mol. Kristallwasser. Die wasserfreie Substanz schmilzt bei  $162-163^\circ$ . Durch verdünnte Salzsäure wird das Gynocardin gespalten in  $\delta$ -Glykose, Blausäure und einen Körper der Formel  $C_6H_5O_4$ :  $C_{13}H_{19}O_9N + H_2O = C_6H_5O_4 + HCN + C_6H_5O_4$ . Bei der Behandlung mit Baryumhydroxyd erhält man unter Abspaltung von Ammoniak *Gynocardinsäure* (bezw. gynocardinsaures Baryum)  $C_{13}H_{19}O_9 \cdot COOH$ :  $C_{13}H_{19}O_9N + 2H_2O = C_{13}H_{19}O_9 \cdot COOH + NH_3$ . Aus dem Baryumsalz ( $C_{13}H_{19}O_{11}Ba$ ) wird die freie Säure durch verdünnte Schwefelsäure abgeschieden.

*Über die blausäureabspaltenden Glykoside in den Kirschchlorbeerblättern und in der Rinde des Faulbaumes (Prunus Padus);* von K. Jonck<sup>3</sup>. Zur Isolierung der Glykoside benutzte Verf. ein von anderer Seite angegebenes Verfahren mit einiger Abänderung. Der alkoholische Auszug der Rinde von *Prunus Padus* wurde durch Behandlung mit Bleioxyd, Aluminiumhydroxyd und mit Äther von Harzen, Gerb- und Farbstoff, sowie anorganischen Salzen möglichst befreit und schließlich dialysiert. So wurde ein fast farbloses aschefreies Präparat erhalten. Beim Erwärmen färbten sich die Lösungen des amorphen, sehr hygroskopischen Körpers dunkler: die Elementaranalysen führten auf die Formel  $C_{45}H_{68}N_2O_{22}$  oder  $C_{45}H_{66}N_2O_{24}$ . Die mit Emulsin oder organischen Säuren vorgenommene Spaltung ergab 6,05 % HCN und 38,85 % Glykose. Acetyl- oder Benzoylderivate wurden nicht erhalten, dagegen nach Behandlung mit Laugen das Baryumsalz einer Säure  $C_{22}H_{46}O_{10}Ba$ .

1. Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 83. 1071—78.  
 Drugg. 1905, 482.

2. Chem. and  
 3. Arch. d. Pharmazie 1905, 421.

bezw.  $C_{45}H_{82}O_{21}Ba$ . — In analoger Weise wurde das Glykosid aus den Blättern von *Prunus Padus* als amorphe zerfließliche Masse gewonnen. Die Elementaranalyse ergab die Formel  $C_{45}H_{82}NO_{21}$  oder  $C_{45}H_{82}NO_{21}$ . Die Spaltung mit Emulsin lieferte 2,75 % HCN und 27,2 % Glukose. Behandlung mit Barytwasser lieferte das Salz einer Säure  $C_{45}H_{82}BaO_{21}$  bzw.  $C_{45}H_{82}BaO_{21}$ .

Über das *Prulaurasin*, ein kristallinisches, Cyanwasserstoff lieferndes Glykosid der Blätter des Kirschchlorbeers; von H. Hérissé<sup>1</sup>. Zur Darstellung des in den Kirschchlorbeerblättern enthaltenen Glykosids, Prulaurasin, taucht man 5000 g frische, unzerkleinerte Blätter in Portionen von 300 g jeweils 10 Minuten lang in 15000 ccm siedendes Wasser, dem etwas Calciumcarbonat zugesetzt ist, zerreibt sie darauf, trägt die ganze Masse von neuem in die siedende Flüssigkeit ein, nimmt dieselbe einige Augenblicke später vom Feuer, preßt sie, wenn sie nahezu erkaltet ist, ab, klärt sie mit Eiweiß und filtriert. An Stelle von Wasser kann auch siedender Alkohol zur Extraktion verwendet werden. Das Filtrat (7500—8000 ccm) dunstet man im Vacuum bei niedriger Temperatur auf 1200 ccm ein, verdünnt den Rückstand mit dem vierfachen Volum 85 %igen Alkohols, filtriert den entstehenden Niederschlag nach 24stündigem Stehen ab, engt das Filtrat wiederum im Vacuum ein und erschöpft den Rückstand fünfmal mit je 200 ccm wasserhaltigen Essigsäureesters am Rückflußkühler. Nachdem das Lösungsmittel abdestilliert ist, nimmt man den Rückstand dieses Auszuges in 250 ccm kalten Wassers auf, filtriert, zieht das Filtrat zur weiteren Reinigung 4—5 mal mit etwa dem doppelten Volum Äther aus, dunstet die wässrige Flüssigkeit unter Zusatz von etwas Calciumcarbonat ein, löst den Rückstand in 250 ccm siedenden, wasserfreien, reinen Essigesters auf, dampft die filtrierte Lösung zur Extraktkonsistenz ein, löst das Extrakt in einem Gemisch von wasserfreiem Essigester und Toluol oder Chloroform wieder auf und überläßt die Lösung nach Zusatz von Äther der Kristallisation. Das reine Prulaurasin bildet farblose, sehr dünne, lange Nadeln von schwach bitterem Geschmack, die bei 120—122° schmelzen, in Wasser, Alkohol und Essigester leicht, in Äther fast garnicht löslich sind und in wässriger Lösung ein  $[\alpha]_D$  von  $-52^{\circ} 63'$  bis  $-52^{\circ} 75'$  besitzen. Unter dem Einfluß von Emulsin zerfällt das Prulaurasin gemäß der Gleichung:  $C_{14}H_{17}O_8N + H_2O = C_6H_{11}O_6 + HCN + C_7H_6O$  in Cyanwasserstoff,  $\delta$ -Gykose und Benzaldehyd. Das Prulaurasin,  $C_{14}H_{17}O_8N$ , ist also isomer mit dem Amygdonitril von Emil Fischer und dem Sambunigrin von Borquelot und Danjou.

Über die Giftigkeit des Santonins hat E. Wedekind<sup>2</sup> bei gleichzeitiger Prüfung von Santoninabkömmlingen Versuche anstellen lassen, die zu dem Ergebnis führten, daß dasselbe, abge-

1. Compt. rend. 141, 959—61.  
43, 240.

2. Ztschr. physiol. Chem. 1904,



sehen von den Askariden, für Tiere keine nennenswerte Toxizität besitzt, während es für Menschen schon in Gaben von mehr als  $\frac{1}{10}$  g gefährlich ist.

*Über Saponine; von M. Schneider<sup>1</sup>.*

*Pentosenreaktionen von Saponinen; von L. Rosenthaler<sup>2</sup>.*  
Verf. wies nach, daß viele Saponine Pentosenreaktionen geben. Kleine Mengen Saponin wurden durch Kochen mit verdünnter Salzsäure gespalten, nach dem Erkalten filtriert, mit Phloroglucin und rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1,19) erhitzt und, wenn Rotfärbung eintrat, sofort im Spektralapparat auf das Vorhandensein von Streifen zwischen den Linien D und E geprüft. Als weitere Prüfung wurde die Bialsche Probe herangezogen, indem einige Kubikzentimeter des nach dem Kochen mit Salzsäure erhaltenen Filtrates (siehe oben) mit einigen Kubikzentimeter einer Mischung aus 0,1 g Orcin, 50 g rauchender Salzsäure und 3 Tropfen 10 %iger Eisenchloridlösung erhitzt wurden und nach dem Erkalten mit gleichviel Amylenhydrat und soviel Wasser versetzt wurden, daß sich die Flüssigkeit stark trübte. Bei Gegenwart von Pentosen ist das Amylenhydrat grün oder bläulich gefärbt. (Amylenhydrat ist dem Amylalkohol vorzuziehen, da letzterer fast stets Furfuröl enthält.) Positiv fielen diese Prüfungen aus bei den Saponinen von: *Gypsophila* spez., *Camellia theifera* Griff., *Polygala Senega* L., *Quillaia Saponaria* Mol., *Acacia concinna* D. C., *Entada scandens* Benth., *Dialopsis africana* Radlk., *Digitalis purpurea* L., *Gnajakum officinale* L., dagegen wurden negative Resultate erhalten bei den Saponinen aus *Verbascum sinatum* L. und den Sarsaparill-Saponinen. Da die Sapogenine die Pentosenreaktion nicht beeinflussen, braucht man sie nach dem Kochen mit verdünnter Salzsäure nicht (wie oben angegeben) abzufiltrieren, sondern kann sie durch Zusatz von Alkohol in Lösung bringen und dann direkt die Pentosenreaktionen ausführen.

*Das Saponin der weißen Seifenwurzel*, das sogenannte *Gypsophila-Saponin*, hat nach L. Rosenthaler<sup>2</sup> nicht, wie dies von anderen Autoren angenommen worden ist, eine konstante Formel, z. B.  $C_{17}H_{26}O_{10} + 10H_2O$  (nach Kruškal), es ist vielmehr wahrscheinlich ein Gemenge zweier Homologen  $C_{16}H_{24}O_{10}$  und  $C_{18}H_{28}O_{10}$ . Bei der Spaltung entstehen, entgegen früheren Angaben von Rochleder, zu ungefähr gleichen Teilen Sapogenin, eine Arabinose und ein anderer Zucker.

*Darstellung eines ungiftigen Saponins aus Rinde, Blättern, Zweigen und Wurzeln von Bulnesia, Sarmienti und Gnajakum officinale durch Fäulen.* Man fällt aus dem wässerigen Auszuge der erwähnten Pflanzenteile zunächst mit Bleiacetat das saure Saponin aus, versetzt das Filtrat mit basischem Bleiacetat und

<sup>1</sup>. Vortrag, geh. auf der Vers. d. allg. Österr. Apoth.-Ver.; Zeitschr. d. allg. Österr. Apoth.-Ver. 1905, 893 u. 917. <sup>2</sup>. Arch. d. Pharm. 1905, 247. 8. Ebenda 496.

zerlegt den so erhaltenen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff. (D. R.-P. No. 156945 von E. Merck in Darmstadt<sup>1</sup>.)

*Über Secornin (Ergotin Keller) und die wirksamen Bestandteile des Mutterkorns;* von O. Schaerges<sup>2</sup>.

Zur Kenntnis des Solanins bemerkte A. Lieben<sup>3</sup>, daß die bei der hydrolytischen Spaltung des Solanins entstehenden zuckerartigen Substanzen aus Galaktose, Rhamnose und einem komplexen Zucker bestehen, der allmählich bei fortschreitender Hydrolyse weiter gespalten wird. Die Anwesenheit von Dextrose in dem Gemenge konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Die Angabe, daß unter den Spaltungsprodukten Crotonaldehyd auftritt, hat Verf. als irrig bewiesen.

*Über die Zusammensetzung und die hydrolytische Spaltung des Solanins;* von J. Wittmann<sup>4</sup>. Verf. kam auf Grund seiner Untersuchungen zu folgenden Ergebnissen: Dem Solanin kommt die von Firbas aufgestellte Formel  $C_{53}H_{93}NO_{13}$ , dem Solanidin die Formel  $C_{40}H_{61}NO_2$  zu, mit welcher letzterer Formel auch das ebullioskopisch bestimmte Molekulargewicht des Solanidins übereinstimmt. Bei der Hydrolyse des Solanins entsteht neben Solanidin und Galaktose bestimmter Rhamnose und wahrscheinlich, und zwar vor letzterer, ein komplexer Zucker. Die Bildung von Dextrose war nicht mit Sicherheit nachzuweisen. Dagegen konnte mit Bestimmtheit nachgewiesen werden, daß sich entgegen anderen Angaben Crotonaldehyd unter den Spaltungsprodukten des Solanins nicht befindet.

## 7. Farbstoffe.

*Notizen zur Chlorophyllchemie;* von J. Marchlewski<sup>5</sup>. Die Frage, ob Chlorophyll optisch aktiv ist, kann vorerst nicht entschieden werden. Die Reindarstellung des Chlorophylls ist bisher nicht gelungen. Die gefärbten Chlorophylllösungen lassen sich im Zirkonlicht untersuchen. Die bisherigen reinsten Präparate des Verf.s waren schwach linksdrehend. Das blaue Chlorophyll, ein von Hartley beschriebenes Präparat ist nach Verf. nicht unverändertes Chlorophyll, sondern ein Chlorophyllderivat. Die ersten, welche eine nähere Verwandtschaft des Chlorophylls mit dem Blutfarbstoff annahmen, waren nach Angabe nicht Hoppe-Seyler und Nencki, sondern E. Schunck sen. und Marchlewski.

*Über das Galangin;* von St. v. Kostanecki<sup>6</sup>. Verf. stellte fest, daß der kristallisierbare Farbstoff der Galangawurzel Galangin, den Jahns zuerst darstellte, 1,3 Dioxylflavanol ist und stellte dieses synthetisch dar. Das synthetisch dargestellte Produkt ist identisch mit dem von Jahns erhaltenen natürlichen Produkt.

1. Pharm. Ztg. 1906, 92.

2. Pharm. Centralh. 1905, 886.

3. Österr. Chem.-Ztg. 1905. No. 8.

4. Monatsh. f. Chem. 1905,

445.

5. Ztschr. f. physiol. Chem. 14, 122.

6. Ber. d. D. chem. Ges.

1904, 2803.

**Kupfer im Karmin.** Da in Rußland der Gebrauch von Anilinfarben zum Färben von Genußmitteln verboten ist, benutzt man zum Rotfärben vielfach Karmin. Die beste Marke ist »Karmin Nacarat«. J. J. Pontag<sup>1</sup> hat eine Anzahl aus dem Auslande von besten Firmen bezogener Muster auf ihren Kupfergehalt untersucht und in allen mehr oder weniger große Kupfermengen gefunden.

**Vergleichende spektralanalytische Untersuchungen der natürlichen und künstlichen Farbstoffe mit Hilfe des Quarzspektrographen.** Während durch die Arbeiten Kostaneckis auf dem Gebiete der künstlichen gelben Farbstoffe hervorragende Fortschritte gemacht wurden, ist das der natürlichen gelben Farbstoffe in den Blüten, Früchten und Blättern noch durchaus ungeklärt. Ihre Untersuchung wird durch die Schwierigkeit ihrer Isolierung oder ihre Zersetzbarkeit erschwert. Tschirch und Ottenberg<sup>2</sup> haben sich zu ihrer Isolierung der Kapillaranalyse bedient, wobei eine Zersetzung so gut wie ausgeschlossen war. Der spektroskopische Vergleich zwischen diesen natürlichen und den synthetisch dargestellten Farbstoffen ergab keine verwandtschaftlichen Beziehungen; sie bilden spektralanalytisch eine besondere Gruppe, ebenso wie es chemisch der Fall ist. Nach Tschirch stehen manche, z. B. das Xanthophyll und das Carotin, zum Phytosterin in Beziehung.

**Darstellung von in Wasser leicht löslichen, ungefärbten Fuchsinpräparaten.** Bekanntlich lösen sich die beiden homologen Fuchesine in starker Salzsäure mit orangegelber Farbe vermutlich in Form ihrer dreifach salzsauren Salze leicht auf. Es wurde nun gefunden, daß die so gelösten Farbstoffe unter dem Einflusse der Säure 4 Mol. Wasser aufnehmen und in neue ungefärbte Verbindungen übergehen. Diese sind in kaltem Wasser sehr leicht löslich, viel leichter als die ursprünglichen Fuchesine, und darum für gewisse Zweige der Färberei, namentlich für die Lack- und Papierfärberei, von Bedeutung. Sie unterscheiden sich von den bekannten dreifach salzsauren Salzen der Rosaniline dadurch, daß sie farblos sind und sich in kaltem Wasser unzersetzt farblos lösen, während die letzteren orangegelb bis rostbraun gefärbt sind und sich in kaltem Wasser unter teilweiser Dissoziation mit roter Farbe lösen. D.R.-P. 163104. Farbwärke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.<sup>3</sup>

**Über den Einfluß künstlicher Farbstoffe der aromatischen Reihe auf die Verdauung;** von A. J. Winogradow<sup>4</sup>. Nach der Mettschen Methode untersuchte Verf. den Einfluß von 56 verschiedenen Anilinfarben auf die Pepsinverdauung. Es erwies sich, daß etwa die Hälfte aller geprüften Farbstoffe, bei einem Gehalt von 0,08 % im Verdauungsgemische, die Pepsinwirkung vollständig aufhoben und eine ebenso große Zahl sie in mehr oder weniger hohem Grade

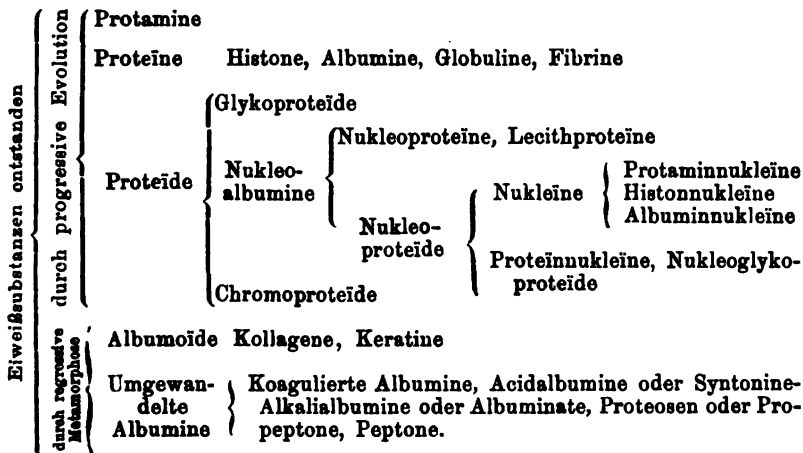
1. Farmazeft 1904, 765; d. Chem.-Ztg. 1905, Rep. 50. 2. Ber. d. bot. Ges. 1904, 414. 3. Apoth.-Ztg. 1905, 789. 4. Russkij Wratsch IV, 46; d. Biochem. Centralbl. 1905, 722.

hemmt. Nur ein Farbstoff verhielt sich indifferent, nämlich Chrysoidin, während zwei — Neutralrot und Neumethylengrau G. — die Pepsinwirkung sogar zu steigern befähigt sind.

### 8. Eiweißstoffe, Leims Substanzen und Fermente.

Weitere Beiträge zum System der einfachsten Eiweißkörper; von A. Kossel und H. D. Dakin<sup>1</sup>. I. Über das Sturin. Außer den bereits früher von A. Kossel nachgewiesenen Atomgruppen: Histidin, Arginin und Lysin fand sich unter den Spaltungsprodukten dieses Protamins noch Alanin und eine Substanz von der Zusammensetzung des Leucins. Hingegen wurde das Prolin nicht gefunden. II. Über das Scombrin. Dieses Protamin muß als der einfachste bisher bekannte Eiweißkörper angesehen werden. Es stellt eine Kombination von Arginin mit Prolin und Alanin dar.

Einteilung der Eiweißsubstanzen; von J. Rodriguez Carrado<sup>2</sup>. Auf Grund besonders der Arbeiten von Kossel schlägt der Verf. folgende Übersicht resp. Einteilung der Albumine vor:



Das Prinzip, das dieser Einteilung zugrunde liegt, ist ein evolutionistisches. Wie die Entwicklung der Materie, in deren Verlauf die chemischen Elemente entstanden sind, von einem periodischen Gesetze beherrscht wird, so scheint auch die Entwicklung der organisierten Materie einem, diesem ähnlichen Gesetze, das sich in sukzessiven Zunahmen der Molekulargewichte ausdrückt, zu folgen. Inauguriert wird die aufsteigende Entwicklung der Eiweißsubstanzen durch die Protamine, dann folgen die Proteine, und indem sich schließlich deren Moleküle mit den nicht-eiweißartigen prostethischen Gruppen vereinigen, entstehen die Proteide, die die höchste bis jetzt erreichte Entwicklungsstufe des

1. Ztschr. f. physiol. Chem. Bd. 14, 842. 2. Revista iberico-americana de ciencias medicas Bd. VII, 87—92; durch Biochem. Centralbl. 1905, 414.

Eiweißes darstellen. Die Albumoide und die denaturierten Eiweißsubstanzen sind bereits das Produkt regressiver Metamorphose der nativen Eiweißkörper.

*Zur Konstitutionsfrage der Eiweißkörper;* von O. Loew<sup>1</sup>. Das Auftreten der Oxaminosäuren bei der oxydativen Spaltung als einen Beweis für die Präexistenz der Glykokollgruppe in Proteinstoffen anzusehen, ist unberechtigt. Mit Ausnahme der Heteroalbumose liefern die meisten Eiweißkörper nur kleine Mengen Glykokoll, die z. B. vom Verf. aus dem Ovalbumin erhaltene Oxaminsäuremenge ist dagegen recht beträchtlich. Die Schwierigkeit, aus Oxydationsprodukten Rückschlüsse auf die Präexistenz gewisser Atomgruppierungen in der Eiweißmolekel zu machen, wird klar, wenn man bedenkt, welche Menge von Zersetzungsprodukten bei der »Hydrolyse« mit HCl aus Proteinstoffen hervorgehen sollen. Diese sind nach Ansicht des Verf. zum größten Teile nicht als Radikale schon fertig gebildet in der Eiweißmolekel enthalten, sondern werden aus ungesättigten Atomgruppen, ev. unter Atomwanderung erzeugt. Einen Widerspruch gegen die Annahme der Präexistenz sämtlicher Komplexe, die bei der Zersetzung mit HCl entstehen, sieht Verf. darin, daß mit HCl + ZnCl<sub>2</sub> aus Kasein 29 % Glutaminsäure, mit HCl allein nur 10 % und mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nur 1,8 % erhalten werden, ferner darin, daß unter pathologischen Verhältnissen die Proteinstoffe große Zuckermengen liefern können, die in keinem Verhältnis zu den durch Spaltung erhaltenen stehen.

*Trennung von Eiweißstoffen;* von C. H. Haslam<sup>2</sup>. Bei der Ungenauigkeit der verschiedenen Methoden zur Trennung von Eiweißstoffen, im besonderen derjenigen, die auf einer Fällung durch Neutralsalze beruhen, sollte der Niederschlag so lange aufgelöst und wieder ausgefällt werden, bis der Gehalt des Filtrates an organisch gebundenem Stickstoff konstant bleibt. Enthält das Filtrat den rein darzustellenden Eiweißkörper, während andere Eiweißkörper durch Ausfällen entfernt werden sollen, so ist eine verwickeltere Behandlung angebracht. Verf. beschrieb eine Methode zur fraktionierten Fällung, die von der Pepsin zu unterscheiden ist. Mit ihrer Hilfe lassen sich Albumosen von Peptosen trennen; Verf. wies nach, daß es drei primäre Albumosen gibt (Hetero-,  $\alpha$ -Proto- und  $\beta$ -Proto). Verwendet man an Stelle von Ammoniumsulfat Natriumsulfat bei 37°, so gestaltet sich die Stickstoffbestimmung im Filtrat einfacher.

*Über den Zustand des Schwefels in Eiweißkörpern;* von P. N. Raikow<sup>3</sup>. Keratinhaltige Eiweißkörper (besonders Wolle, weniger Haare) spalten beim Behandeln mit Phosphorsäure bei gewöhnlicher Temperatur Schwefeldioxyd ab, woraus gefolgert werden muß, daß, entgegen der bisherigen Annahme, ein Teil des Schwefels in den Eiweißkörpern, speziell in dem Keratin, direkt mit dem Sauerstoff in Verbindung steht, so daß man von oxydiertem und nichtoxydiertem Schwefel im Eiweiß sprechen kann.

1. Chem.-Ztg. 1905, 604—605.      2. Journal of physiol. 82, 267—298.  
3. Chem.-Ztg. 1905, 900.

Der Schwefel ist nicht als Sulfosäure oder Sulfat, sondern wahrscheinlich sulfitartig gebunden.

*Weitere Beiträge zur Kenntnis der aus Eiweißkörpern abspaltbaren Kohlehydrate;* von L. Langstein<sup>1</sup>. Nach einer kritischen Durchsicht der bisher bestehenden Anschauungen von dem Gehalt der Eiweißkörper an Kohlehydraten berichtete Verf. zunächst über Spaltungsversuche, die an kristallisiertem Eieralbumin angestellt waren und die eine Ausbeute von 15–30 g Benzoyl ester aus je 100 g lieferten. Da die Schwankungen in der Ausbeute bis zu 15 % betrugen, meinte Verf., daß man sowohl an eine mehr oder minder ausgiebige Spaltung des Materials als auch an einen wechselnden Kohlehydratgehalt denken müsse. Die von anderer Seite bestrittene Frage, ob im Serumalbumin Zucker in gebundener Form enthalten oder nur begemeint sei, suchte Verf. durch die Pepsinverdauung zu entscheiden. Er fand zwar keine Glykoalbumose im Verdauungsgemisch, dafür aber ein Glykopepton; demnach muß das Kohlehydrat im Molekül des Serumalbumins gebunden sein. Zu demselben Resultat gelangte Verf. bezüglich des Serumglobulins. Was die Natur der in letzterem enthaltenen Kohlehydrate anbetrifft, so sind mit Bestimmtheit nachgewiesen: Glykose und Glykosamin. Seine früheren Angaben bezüglich der Anwesenheit von Fruktose konnte Verf. auf Grund neuerer Versuche nicht aufrecht erhalten. Als weiteren Beweis für die Bindung der Glykose im Globulin, nicht Beimengung, gab Verf. an, daß er das Globulin vor seiner Spaltung 24 Stunden mit Hefe behandelt hat. Immerhin glaubt er, daß es sich um eine lockere Bindung handelt.

*Die Farbenreaktionen der Eiweißkörper mit p-Dimethylaminobenzaldehyd und anderen aromatischen Aldehyden;* von E. Rohde<sup>2</sup>. Der positive Ausfall der Ehrlichschen p-Dimethylaminobenzaldehydreaktion des Harnes beruht nach Neubauer auf Gegenwart von Urobilinogen. Bei Gegenwart stärkerer Säuren reagieren auch Eiweißkörper unter Farbenbildung. Verf. fand nun, daß auch andere aromatische Aldehyde als Reagentien für die Eiweißkörper in diesem Sinne in Frage kommen. Ursache der Farbenreaktion ist die Indolgruppe im Eiweißmolekül. Es wurde gefunden, daß Tryptophan, aus Kasein rein dargestellt, die Aldehydreaktionen stark positiv zeigte, nämlich mit p-Dimethylaminobenzaldehyd, Vanillin und p-Nitrobenzaldehyd. Die weiteren Untersuchungen von Eiweißkörpern und Aminosäuren führten zu der Ansicht, daß die Farbenbildung nur durch die Indolaminopropionsäure, nicht auch durch andere noch unbekannte Spaltungsprodukte des Eiweißes hervorgerufen werden.

Studien von L. Iwanoff<sup>3</sup> über das Verhalten der Eiweißstoffe bei der alkoholischen Gärung führten zu der Feststellung, daß die Eiweißstoffe durch die Alkoholgärung keine Zersetzung erfahren, weil die Nebenprodukte der Zuckerzersetzung eine solche

1. Hofmeisters Beiträge VI, 843; d. Biochem. Centralbl. 1905, 10.

2. Ztschr. f. physiol. Chem. Bd. 44, 161. 3. Ebenda 1904, 42, 464.

hemmen. Daraus kann man aber nicht schließen, daß sich die Eiweißzersetzung bei der Gärung in vollständiger Nährlösung, wo alle physiologischen Prozesse sich in vollem Gange befinden, nicht vollzieht. Die Hefezelle ist imstande, durch verschiedene Mittel diese hemmende Wirkung zu beseitigen. So kann z. B. Monokaliumphosphat die hemmende Wirkung der Gärungsprodukte nicht nur vollständig beseitigen, sondern es übt selbst eine beschleunigende Wirkung auf die Proteolyse aus.

*Zur Darstellung eines Ferrum et Manganum citricum ammoniatum albuminatum* löst man nach G. Tarozzi<sup>1</sup> Eisenfeile unter Erwärmen in einem Gemisch aus Zitronensäure, destilliertem Wasser und Ammoniak in entsprechenden Mengen und trägt in die kochende Flüssigkeit einen Gewichtsteil Mangansuperoxydhydrat und 2 T. Eisenhydroxyd ein; nach vollendeter Lösung wird die abgekühlte und filtrierte Flüssigkeit zur Sirupdicke eingedampft und im geeigneten Moment mit ganz frischem Eiweiß in einer Menge von etwa 20 % des Produkts vermischt. Hierauf wird die entsprechend konzentrierte Flüssigkeit auf einer Glasplatte in dünner Schicht ausgebreitet und getrocknet, von der sie dann in glänzenden, durchscheinenden Blättchen abgelöst werden kann. Die Farbe des Präparats ist dunkelgelbrot, der Geschmack süßlich und durchaus nicht styptisch; es ist in kaltem Wasser in allen Verhältnissen sehr leicht löslich. Die Lösung gibt die bekannten Reaktionen der Einzelbestandteile. Das Präparat enthält etwa 10 % Eisenoxyd und 5 % Manganoxyd.

*Novargan*, ein neues, von der chemischen Fabrik v. Heyden in Radebeul b. Dresden hergestelltes Silbereiweißpräparat, stellt ein feines, amorphes, gelbliches und geruchloses Pulver dar, welches sich in der doppelten Menge Wasser zu einer rothbraunen, fast neutralen Flüssigkeit löst. Wässrige Lösungen werden am einfachsten hergestellt, indem man die der geforderten Konzentration entsprechenden Mengen Novargan und Wasser in einem Medizinglas zusammenschüttelt. Die Lösung tritt sehr schnell ein und darf nicht erhitzt werden. Die von Aufrecht<sup>2</sup> ausgeführte Analyse des Novargans ergab einen Proteingehalt von 75,62 % und einen Aschengehalt von 15,18 %. In der Asche wurden 9,87 % Silber gefunden. Entsprechend seinem hohen Silbergehalte ist die bakterizide Kraft des Novargans eine hohe und übertrifft, wie aus den angestellten Versuchen hervorgeht, die meisten silberorganischen Präparate.

*Darstellung einer Guajakoleiweißverbindung.* Zur Herstellung von Verbindungen der Brenzkatechinmonoalkyläther mit Eiweiß läßt man eine Eiweißlösung auf einen Brenzkatechinmonoalkyläther, z. B. auf alkalische Guajakollösung einwirken, scheidet das Reaktionsprodukt ab, wäscht und trocknet; dann erhitzt man auf 115 bis 120°. Das erhaltene Produkt ist löslich in Alkalilösungen und

1. Boll. chim. farm. 1906, Nr. 12; d. Pharm. Ztg. 1906, 671.

2. Pharm. Ztg. 1906, 807.

unlöslich in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren. D. R.-P. Nr. 162656 und Amer. Pat. Nr. 784107 von H. C. Fehrlin in Schaffhausen<sup>1</sup>.

*Über Monoaminosäuren des kristallisierten Eialbumins* berichteten E. Abderhalden und F. Pregl<sup>2</sup>. Aus, zur möglichstst Befreiung von Salzen mehrere Tage gegen laufendes Wasser dialysiertem Eialbumin wurden bei der Hydrolyse mit Säure isoliert: Alanin, Leucin,  $\alpha$ -Pyrrolidinkarbonsäure, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Phenylalanin, Tyrosin und Cystin. Das Vorhandensein von Aminovaleriansäure konnte nicht ganz exakt erwiesen werden. Auf 100 Teile aschefreies, bei 100° getrocknetes kristallisiertes Eialbumin berechnen sich nach den Befunden der Verfasser: Alanin 2,1, Leucin 6,1, Prolin 2,25, Asparaginsäure 1,5, Glutaminsäure 8,0, Phenylalanin 4,4; Tyrosin 1,1, Cystin 0,2 Teile.

*Über die Bestimmung des Arginins mit Permanganat*; von G. Orglmeister<sup>3</sup>. Zur Bestimmung des Arginins in Eiweißkörpern und Organen gibt Verf. folgende Methode an: 1. Hydrolyse des Eiweißkörpers mittels Schwefelsäure. 2. Oxydation mit Calciumpermanganat (Überführung des Arginins in Guanidin). 3. Bestimmung des als Pikrat isolierten Guanidins durch Wägung oder Bestimmung des Stickstoffs. Nach dieser Methode bestimmte Verf. den Arginingehalt von Leim, Rinderblutserum, Kasein, Eidotter, Eiter, Hornsubstanz, Mammacarcinom. Ferner suchte Verf. mittels dieser Methode die Frage zu entscheiden, ob durch Verfütterung eines argininreichen Materials (Leim) an einen Hund eine Zunahme des Arginingehaltes der Organe erzielt werden kann, und ob andererseits bei Vögeln durch Zufuhr von Benzoesäure, die gebunden an Diaminovaleriansäure als Ornithursäure im Harn wieder erscheint, eine Verarmung des Organismus an Arginin erreicht werden kann. Die Untersuchungen führten jedoch in beiden Fällen zu einem negativen Resultat.

Die *Hydrolyse der Eiweißsubstanz der Lupinensamen* lieferte nach E. Winterstein und E. Fantanelli<sup>4</sup> folgende Monoaminosäuren: Alanin, Aminovaleriansäure, Leucin, Isoleucin,  $\alpha$ -Pyrrolidinkarbonsäure, Phenylalanin, Asparaginsäure, Glutaminsäure und Cystin. Die Aminovaleriansäure ist in den Keimpflanzen schon vor langer Zeit nachgewiesen worden. Da sie auch bei der Spaltung des Eiweißkörpers mit Salzsäure erhalten werden kann, so ist wohl nicht daran zu zweifeln, daß sie auch in den Keimpflanzen als primäres Produkt des Eiweißabbaues entsteht.

*Beitrag zur Kenntnis der Zusammensetzung des Konglutins aus Samen von Lupinus*; von E. Abderhalden und J. B. Herick<sup>5</sup>. Nach Ritthausen aus Lupinensamen dargestelltes Eiweiß zeigte folgende Zusammensetzung: Glykokoll 0,8 %, Alanin 2,5 %, Aminovaleriansäure 1,1 %, Leucin 6,75 %, Prolin 2,6 %, Phenyl-

1. Pharm. Ztg. 1905, 809.

2. Zeitschr. f. physiol. Chem. 1905, 46.

3. Hofmeisters Beitr. z. Physiol. 1905, 21; d. Biochem. Centralbl. 1905, 379.

4. Zeitschr. f. physiol. Chem. 1905, 45, 61.

5. Ebenda 479.



alanin 3,1 %, Glutaminsäure 9,0 %, Asparaginsäure 3,0 %. Verf. warnen ausdrücklich, aus Analysenzahlen allein Formeln herauszurechnen, da zu leicht Gemische und sekundär veränderte Produkte vorliegen können.

*Bildung höherer Eiweißkörper aus Peptonen; von L. Spiegel<sup>1</sup>.*

*Über Peptone; von W. Neumann<sup>2</sup>.* Die von Siegfried dargestellten Peptone wurden bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit untersucht. Für ein Pepton wurde auch durch Messung elektromotorischer Kräfte die Wasserstoffionkonzentration bestimmt. Verf. glaubt den Schluß ziehen zu dürfen, daß die Peptone Siegfrieds einheitliche Stoffe seien. Das Pepsinfibrinpepton und das Glutinspepton sind wahrscheinlich dreibasische Säuren und zweisäurige Basen, die beiden Antipeptone zweibasische Säuren und einsäurige Basen.

*Darstellung von Pepton aus Rohseide.* Nach E. Fischer läßt sich Seidenfibrin mittels Salzsäure in Pepton überführen. Ein einfaches und billiges Verfahren hierzu besteht darin, daß eine Säure von geeigneter Stärke, welche mit Hilfe von Kalk- oder Baryumsalzen gefällt wird, z. B. Schwefelsäure oder Phosphorsäure, benutzt wird, wodurch das Eindampfen im Vakuum erspart werden kann. Praktisch benutzt man ein gut getrocknetes Seidenfibrin, wie solches durch wiederholtes Auskochen von Rohseide oder besser Abfallseide mit Wasser unter 2 at gewonnen wird, trägt 8 T. desselben in 50 T. 80 %ige Schwefelsäure bei 25° C. nicht übersteigender Temperatur ein. Allmählich findet Lösung statt, und nach drei Tagen gibt Alkohol mit einer Probe der Mischung keine Fällung mehr, wodurch das Ende der Reaktion angezeigt wird. Man verdünnt mit 10 T. Eis und 30 T. Wasser, neutralisiert mit 75 T. Kreide, filtriert und dampft ein. Das Trocknen wird schließlich im Vakuum bewerkstelligt. Das so erhaltene Pepton wird in 5 T. 50 %igem Aceton gelöst und nach der Filtration durch Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum rein erhalten. Statt der Schwefelsäure kann auch 80 %ige Phosphorsäure verwendet werden, in welchem Falle die Reaktion noch etwas mehr Zeit erfordert. Franz. Pat. Nr. 355805 von Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation in Berlin<sup>3</sup>.

*Über Versuche zur Spaltung des Kaseins mittels Ozon; von C. Harries<sup>4</sup>.* Verf. ließ auf Kasein in alkalischer Lösung Ozon einwirken bis Salzsäure keinen Niederschlag gab. Die Lösung lieferte ein gelbes flockiges Osazon, das fast den gesamten Phosphor des Kaseins enthielt. Der Stickstoffgehalt schwankte. Durch Bleifällung der ozonisierten Lösung erfolgte weitere Reinigung.

Der unter den *hydrolytischen Spaltungsprodukten des Kaseins und der Gelatine* früher vermeintlich als Diaminoadipinsäure beschriebene Körper ist nach Z. H. Skraup<sup>5</sup> d-Alanin, und der als Diaminoglutarsäure beschriebene ein Gemenge von d-Alanin

1. Ber. d. D. chem. Ges. 1905, 2696.

45, 216.

38, 2990.

3. Pharm. Ztg. 1905, 1024.

5. Monatsh. f. Chemie 25, 683.

2. Zeitschr. f. physiol. Chem.

4. Ber. d. D. chem. Ges.

mit Glykokoll. Käufliches, gereinigtes Kasein gab regelmäßig dieses Gemenge, eine andere Kaseinsorte sofort reines Alanin.

*Darstellung eines kieselsäurehaltigen Kaseinpräparates.* Das Verfahren besteht darin, daß man das Kasein in Alkalialbuminat umwandelt, alsdann kieselsaures Alkali zusetzt und Säure zufügt, bis die zunächst steife Masse dünnflüssig wird. Das Kieselsäure enthaltende Kaseinkalkpräparat nähert sich dem Eiereiweiß in seinen Eigenschaften am meisten, da es durch Erhitzen erstarrt und die erstarrte Masse ebenso widerstandsfähig gegen Lauge ist wie das erstarrte Eiereiweiß. D. R.-P. Nr. 161842 für Alexander Bernstein in Berlin<sup>1</sup>.

*Kasein-Nitrocelluloseverbindung und ihre Herstellung.* Zur Herstellung einer hauptsächlich aus Kasein und Nitrocellulose bestehenden celluloidähnlichen Masse löst man die beiden Substanzen für sich in einem gewöhnlichen Lösungsmittel, wie z. B. Eisessig, und mischt die Lösungen; oder man löst das Kasein in einem besonderen Lösungsmittel und bringt diese Lösung dann zusammen mit einer aus Nitrocellulose und Kampfer oder anderen Ingredienzien, die mit Alkohol verdünnt sein kann. Das Mischen des Kaseins mit der Nitrocellulose kann auch vor dem Verdünnen erfolgen. Engl. Pat. 23752. Casein Co., New York<sup>2</sup>.

*Über die blutstillende Wirkung der Gelatine;* von H. Kaposi<sup>3</sup>. Verf. ist der Nachweis gelungen, daß die Gelatine tatsächlich eine die Blutgerinnung beschleunigende Wirkung hat, die sich im Tierexperimente durch den Antagonismus gegen das gerinnungshemmende Hirudin einwandfrei nachweisen läßt. Zur subkutanen Anwendung empfiehlt sich die gewöhnliche erstarrende Gelatine vor der weniger wirksamen flüssigen Gelatine sterilisata. Die Sterilisation hat nach dem Verfahren von P. Krause zu geschehen, nämlich an fünf aufeinanderfolgenden Tagen bei 100° im Dampf-topfe je eine halbe Stunde lang. Diese Art der Sterilisierung genügt, hebt aber weder das Erstarrungsvermögen, noch die Wirksamkeit der Gelatine auf.

*Flüssige Gelatine* empfiehlt E. Cohn<sup>4</sup> als Stopf- und Magenmittel und gab Vorschriften zur Darstellung an.

*Über die Hydrolyse der Gelatine;* von Z. d. H. Skraup<sup>5</sup>. Außer den bekannten Unterschieden in den Spaltungsrückständen des Kaseins und der Gelatine bei der Hydrolyse, daß nämlich Kasein Glykokoll nur in Spuren, Gelatine dagegen reichliche Mengen, Kasein beträchtliche Mengen Tyrosin, Gelatine aber, wie es scheint, keines gibt, fand Verf. folgende neue: die Kasean- und Kaseinsäure, die aus dem Kasein in recht erheblichen Mengen isoliert werden konnten, sind bei der Gelatine nicht nachweisbar, ebensowenig die Diaminoxykorksäure und Oxyaminobernsteinsäure. Die Diaminoglutarsäure wurde in der Gelatine dagegen in viel größerer Menge als im Kasein gefunden. Ob der Diaminoglu-

1. Pharm. Ztg. 1905, 638.

2. Chem.-Ztg. 1905, 249.

3. Berl.

klin. Wochenschr. 1905, No. 7.

4. Therap. d. Gegenw. 1905, 413.

5. Monatsh. f. Chemie 26, 243—264.

säure Diaminoadipinsäure beigemischt war, war nicht mit Sicherheit zu entscheiden, und ebenso nicht, ob die Diaminoglutarinsäure in 2 isomeren Verbindungen vorlag; ein Teil zeigte nämlich Schmp. 238°, der größere Teil 243°. Aus Gelatine ließ sich eine neue Säure  $C_{12}H_{15}N_3O_{10}$  (Schmp. 251—253°) isolieren, die Verf. *Leimsäure* nennt, und an der er einige Salze darstellte. Die Hydrolyse wurde nicht mit heißer konzentrierter, sondern mit verdünnter Salzsäure bei 39° aber dafür 12 Tage durchgeführt. Die Fällung mit Phosphorwolframsäure und deren Fraktionierung wurde dadurch erleichtert, daß durch allmählichen Zusatz in der Hitze eine äußerst schwerlösliche, nahezu amorphe Fällung erzeugt wurde, und dann die kristallinen Doppelverbindungen fraktioniert abgeschieden wurden.

*Protein-Gelatine.* Unter diesem Namen wird von der Nahrungsmittel-Zentrale, G. m. b. H. in Berlin, eine Gelatine in den Handel gebracht, die ein matteres Aussehen als gewöhnliche Gelatine hat und schwach alkalisch reagiert. In 100 Gewichtsteilen der bei 100° getrockneten Masse fand Aufrecht<sup>1</sup> 71,25 g Eiweiß, 0,14 g Fett, 24,77 g Leimsubstanz und 3,84 g Mineralstoffe, darunter 0,57 g Phosphorsäure. Als Nährboden für Bakterien ist diese Gelatine nur dann geeignet, wenn ihr 1% Agar-Agar zugefügt wird. Als bester Nährboden für pathogene Bakterien wird folgende Zusammensetzung empfohlen: Zu 1 l Fleischwasser fügt man 20 g Proteingelatine und 10 g Agar-Agar, welche man vorher in Fleischwasser aufweichen läßt, und verflüssigt dann im Dampftopfe. Nach dem Filtrieren fügt man 5% Glycerin hinzu.

*Darstellung eines organischen Silberpräparates aus Gelatose und Silbersalzen.* Nach D. R.-P. 121997 wird Leim in ein leicht lösliches, wenig klebendes und nicht gelatinierendes Produkt, Gluton, übergeführt. Dieses Produkt läßt sich mit Vorteil zur Herstellung organischer Silberverbindungen verwenden, da es die Fällung von Silbersalzen durch Alkalien verhindert. Fügt man z. B. zu einer Lösung des genannten Umwandlungsproduktes und von Silbernitrat die der Salpetersäure des letzteren entsprechende Menge Alkali hinzu, so entsteht keine Fällung, sondern man erhält eine klare Lösung, aus welcher durch Füllen mit Alkohol oder durch Dialyse und nachfolgendes Eindampfen das neue Silberpräparat gewonnen werden kann. D. R.-P. 163815. Dr. H. Brat, Berlin<sup>2</sup>.

*Die Kohlehydrate des Blutglobulins;* von L. Langstein<sup>3</sup>. In fein gepulvertem, 4 Wochen lang mit heißem Wasser gewaschenen, nach dem Trocknen mit Alkohol extrahiertem Globulin ist nach Spaltung mit 3%igem HCl noch Traubenzucker nachweisbar. Blutglobulin, aus Pferdeblutserum, das mit äußerst wirksamer Diastase und frischer Hefe behandelt war, durch Halbsättigung mit Ammoniumsulfat dargestellt, gibt, mit heißem Alkohol koaguli

1. Pharm. Ztg. 1905, 227.

2. Apoth.-Ztg. 1905, 1081.

3. Monatsh. f. Chem. 26, 531—536.

und sorgfältig ausgewaschen positive Traubenzuckerreaktion. Neben dem freien Zucker ist nach diesen Versuchen im Blute auch Traubenzucker an die Eiweißkörper gebunden vorhanden, wahrscheinlich glykosidartig. Fruktose ist aus der Reihe der primären Spaltungsprodukte des Blutglobulins zu streichen. Das Blutglobulin enthält zumindest 1 % abspaltbares Kohlehydrat, hiervon  $\frac{1}{2}$  auf Traubenzucker entfallend. Das Glykosamin, das Abderhalden und seine Mitarbeiter wahrscheinlich infolge ihrer Methodik nicht fanden, konnte als salzsaures Glykosamin frei abgeschieden werden.

Zur Kenntnis des *Hämocyanins* brachte M. Henze<sup>1</sup> weitere Mitteilungen. Es erfüllt physiologisch dieselbe Funktion wie das Hämoglobin, weicht aber in chemischer Hinsicht von diesem nicht unbedeutend ab, indem sich an Stelle von Eisen Kupfer findet und einen konstanten Bestandteil des Moleküls ausmacht. Ferner fehlen dem Hämocyanin die Eigenschaften eines Proteids; es gelingt daher nicht, es in einen Eiweißkörper und einen eiweißfreien Komponenten (entsprechend Globin und Hämatin) zu spalten. Im ganzen verhält sich das Hämocyanin wie ein Kupferalbuminat, in dem das Kupfer maskiert, aber doch außerordentlich leicht abspaltbar ist.

Über die Formel des Hämins; von Helper und Marchlewski<sup>2</sup>. Nach den neueren Untersuchungen der Verff. unterliegt es keinem Zweifel mehr, daß die Formel des einfachsten Hämins  $C_{44}H_{33}O_4N_4FeCl$  ist. Mit Hilfe der Propionsäure oder Essigsäure dargestelltes Hämin erwies sich als vollkommen identisch.

Aus *Keratin aus Pferdehaaren* erhielten Abderhalden und Wells<sup>3</sup> bei der Hydrolyse mit rauchender Salzsäure: Glykokoll, Alanin, Aminovaleriansäure, Leucin, Prolin, Glutaminsäure, Asparaginsäure und Serin. Phenylalanin konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden; ferner wurde Tyrosin nachgewiesen. Mit dem Keratin aus Horn zeigt das Haarkeratin wenig Übereinstimmung; so sind in ersterem nur 0,34 % Glykokoll aufgefunden, während die Verff. im Haarkeratin 4,7 % nachweisen konnten; auch ist der Phenylalanningehalt des Hornes ein ganz beträchtlicher. Endlich erhielten Abderhalden und Le Count<sup>4</sup> aus *Keratin aus Gänsefedern* in derselben Weise: Glykokoll, Alanin, Aminovaleriansäure, Leucin,  $\alpha$ -Pyrrolidincarbonensäure, Asparaginsäure, Glutaminsäure und Serin. Ferner wurde Tyrosin bestimmt und es scheint auch Phenylalanin vorhanden zu sein.

*Anwendung der Vanillin-Salzsäure-Reaktion zum Nachweis von Fermenten*; von M. Winckel<sup>5</sup>. Gelegentlich einer Untersuchung über fettreiche Samen erkannte Verf., daß sich die so vielfach benutzte Vanillinsalzsäurereaktion auch zum Nachweis von Fermenten heranziehen läßt; in den Samen enthaltene fett- und eiweißspaltende Fermente gaben mit obigem Reagenz eine violette Färbung. Emulsin, Myrosin, Diastase, Trypsin, Ptyalin, Pepsin,

1. Zeitschr. f. physiol. Chem. 1904, 43, 290.

2. Ebenda 1904, 65.

3. Ebenda 1905, 81.

4. Ebenda 40

5. Apoth.-Ztg. 1905, 209.

Pankreatin, Papain, dementsprechend auch Hefe, Speichel, Blut, Milch (hier auch das Casein), endlich die insektenfressenden Pflanzen in den Drüsen, die das Verdauungsferment abgeben, gaben gleichfalls die Reaktion. Reservecellulose enthaltende Samen (*Coffea*, *Phoenix dactylifera*, *Physostigma*, *Euterpe edulis*, *Elaeis guineensis*, *Strychnos*, *Colchicum* u. a.) gaben im Endosperm, das ein die Reservecellulose in Zucker verwandelndes Enzym enthält, und im Keimling die Reaktion.

*Über oxydierende Fermente; von R. Chodat<sup>1</sup>.*

*Über die Unterscheidung von Fermenten mit Hilfe von Serumreaktionen; von K. Landsteiner<sup>2</sup>.* Verf. berichtete über Versuche zur Gewinnung spezifischer Antifermente. Es gelang ihm, durch Injektion von Rindertrypsin bei Gänsen ein Serum zu erzielen, welches die Wirkung des Rindertrypsins stärker beeinflusste, als normales Gänseeserum. Dagegen wirkte dieses Serum auf Schweine-trypsin, Hühnertrypsin und Menschentrypsin nicht stärker als normales Gänseeserum. Der gleiche Nachweis gelang mit dem Serum einer mit Schweinepepsin vorbehandelten Gans, das auch nur auf Schweinepepsin, nicht aber auf Hundepepsin wirkte. Bei Versuchen mit normalen Seris zeigte sich, daß ein Trypsin im allgemeinen durch das zugehörige Serum stärker als durch fremdes beeinflusst wurde. Aber auch das Gegenteil kam vor.

*Zur Kenntnis der proteolytischen Enzyme der reifenden Samen; von W. Zaleski<sup>3</sup>.*

*Über die Gummienzyme (Gummasen), speziell den Nachweis des Stickstoffs in ihnen; von A. Tschirch und Stevens<sup>4</sup>.* Gelegentlich einer Untersuchung des japanischen Lackes fanden die Verf., als sie Enzym und Gummi zu trennen versuchten, daß das Gemisch der beiden Körper zwar die Reaktion auf Oxydase mit Guajaktinktur, aber die Reaktion auf Stickstoff weder nach der Lassaigueschen noch nach der Kehrerschen Methode gab. Beim Erhitzen mit trockenem Kalihydrat entwickelte die Substanz dagegen Pyrrol. Eine stickstoffhaltige Substanz, die beim Erhitzen mit Kalihydrat Pyrrol liefert, enthält jeder Gummi; sie besitzt meist Oxydasecharakter. Eine Ausnahme macht nur der Tragant, der zwar auch eine stickstoffhaltige Substanz, aber keine Oxydase enthält. Die Unmöglichkeit, Gummi und den stickstoffhaltigen Körper zu trennen, läßt vermuten, daß es sich vielleicht um eine Verbindung beider handelt. — Der Gehalt der Gummasen an Stickstoff läßt sich weiter dadurch beweisen, daß man die betr. Substanz im Verbrennungsrohr wie üblich, aber bei Abwesenheit der reduzierten Kupferspirale verbrennt; in der vorgelegten Kalilauge läßt sich dann die gebildete Stickstoffsauerstoffverbindung nachweisen. Zinkstaub eignet sich zur Prüfung auf Ammoniak schlecht, da er stets Verbindungen enthält, die beim Erhitzen mit

1. Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharmaz. 1905, 626, 642 u. 655.

2. Centralbl. f. Bacter. 33, H. 8.

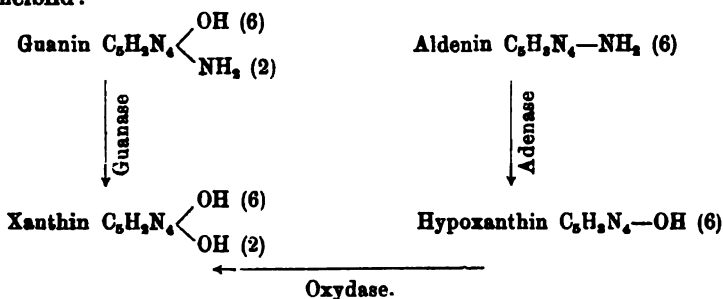
3. Ber. d. D. botan. Ges. 23,

183.

4. Pharm. Centralh. 1905, 550.

Kalihydrat Ammoniak liefern und selbst, wenn er vollständig vom Stickstoff befreit wurde, nach einigem Liegen an der Luft von neuem die Ammoniakreaktion gab.

*Über die Adenase;* von W. Jones und M. C. Winternitz<sup>1</sup>. Verff. fanden die Anwesenheit eines Fermentes in der Milz, das Adenin in Hypoxanthin umwandelt. Das Ferment ist unabhängig von der Guanase, die Guanin in Xanthin verwandelt. Die Beziehungen dieser beiden Fermente und der Oxydase, welche Hypoxanthin in Xanthin verwandelt, schildern Verff. durch folgendes Formelbild:



K. Shiga<sup>2</sup> berichtete über das Vorkommen von *Arginase* in der Hefe. Nachdem festgestellt worden war, daß die tierischen Organe ein Ferment enthalten, welches Arginin in Harnstoff und Ornithin zerlegt, stellte Verf. Untersuchungen darüber an, ob die fermentative Zerlegung des Arginins durch Arginase zu den im Organismenreiche allgemein verbreiteten chemischen Erscheinungen gehört. Hierbei ergab sich, daß dieses Ferment auch bei Sproßpilzen zu finden ist. Die Vermutung, daß auch das Guanidin, dessen Derivat das Arginin ist, durch die Arginase der Hefe zerlegt werde, hat Verf. nicht bestätigt gefunden.

*Über das Wasserstoffsuperoxyd zersetzende Enzym des Blutes;* von G. Senter<sup>3</sup>.

*Physikalisch-chemische Untersuchungen über die Diastase;* von V. Henri<sup>4</sup>.

*Sitz der Fermente im Hühnerei.* J. Wohlgemuth<sup>5</sup> hatte bereits nachgewiesen, daß im Hühnerei Fermente enthalten sind. Nunmehr stellte er fest, daß sie im Eiweiß nicht vorhanden sind. Sie haben ihren Sitz im Eigelb und besitzen in erster Linie die Fähigkeit, Eiweiß, Lecithin und Fett zu zerlegen. Ihre Einwirkung auf das Vitellolucin ist eine durchaus schwankende.

*Zur Kenntnis der Katalase;* von A. Bach<sup>6</sup>. Frühere Beobachtungen des Verfs, wonach bei der Zersetzung des Hydroperoxyds unter Entwicklung von inertem Sauerstoff die Katalase durch die gleichzeitige Anwesenheit von Peroxydase unter gewissen Be-

1. Zeitschr. f. physiol. Chem. 1904, 44, 1

2. Ebenda 1905, 42, 502.

3. Zeitschr. f. physik. Chem. 51, 678.

4. Arch. di Fisiol. I, 229,

u. II, 1.

5. Zeitschr. f. physiol. Chem. 1905, 44, 540.

6. Ber. d. D.

chem. Ges. 38, No. 325.

dingungen nicht gestört wird, wurden durch quantitative Versuche bestätigt, wobei die vom Verf. ausgearbeitete Pyrogallolmethode zur Bestimmung des Aktivierungsvermögens der Peroxydase<sup>1</sup> angewandt wurde. Bei überschüssiger Fermentmenge ist der Umsatz den Substratmengen, bei überschüssiger Substratmenge den Fermentmengen direkt proportional; bei der Peroxydase kompliziert sich diese Regel. Verf. schließt sich der Ansicht an, daß Ferment und Substrat an der Reaktion in konstanten Verhältnissen unter Bildung intermediärer Verbindungen beteiligt sind.

*Über die Malzoxydase; von W. Issajew<sup>2</sup>.*

*Über die Nuklease.* Die Ursachen der Selbstverdauung der Hefe hat Griesmeyer<sup>3</sup> näher untersucht. Wie *Aspergillus* und *Penicillium*, so scheiden auch die Hefen ein Enzym, die Nuklease, aus, welches eine Aufspaltung des Natriumsalzes der Thymusnukleinsäure bis zur Bildung von Phosphorsäure und Xanthinbasen bewirkt. Das in jeder jungen Zelle enthaltene Nukleoproteid wird je nach dem Fortschreiten der Entwicklung der Zelle von der Nuklease gespalten. Es ist die Nuklease, welche Iwanoff zuerst studierte, dasselbe Enzym, welches von Jonas und Whipple im Nebennierenextrakt, von Levene im Bauchspeicheldrüsenextrakt, sowie in den Thymusdrüsen und bei der Verdauung der Milz nachgewiesen worden ist.

*Oenase<sup>4</sup>* ist ein Ferment aus Wein, das bis zu einer Temperatur von 55° in bezug auf seine Wirksamkeit gänzlich unverändert bleibt. Das Präparat ist dem Levurin zu vergleichen. Oenase entspricht der 10fachen Menge frischer Weinhefe, hat aber den Vorzug größter Gleichmäßigkeit und unbegrenzter Haltbarkeit ohne Zusatz irgend eines antiseptischen Mittels. Die Gabe bei Appetitlosigkeit und Magenleiden beträgt 1—2 komprimierte Tabletten zu 0,5 g kurz vor den Hauptmahlzeiten. Oenase regelt den Stuhlgang bei Erwachsenen und verhindert das grüne Ausleeren kleiner Kinder; außerdem läßt sie sich bei Diabetes (4—6mal 0,5 g), Infektionskrankheiten, rheumatischen Schmerzen u. s. w. verwenden.

*Existiert ein Co-Enzym für die Zymase?; von E. Buchner und W. Antoni<sup>5</sup>.* Harden und Young haben gefunden, daß die Gärkraft von zellfreiem Hefepreßsaft erheblich gesteigert werden kann, wenn man gekochten Preßsaft hinzusetzt, und sie haben ferner beobachtet, daß der Preßsaft durch Dialyse in zwei Teile zerlegt werden kann, die für sich unwirksam, vereinigt wieder wirksam werden. Verff. bestätigen die Tatsache, stellen aber fest, daß es sich in beiden Fällen nur um die Wirkung der Alkaliphosphate handelt, die die Zymasewirkung steigern. Im ersteren Falle kommt auch die Verdünnung in Betracht. Es existieren also z. Z. keine Gründe für die Existenz eines Co-Enzyms für die Zymase. Ähnlich wie die Alkaliphosphate wirkt das Lecithin, wenn auch

1. Ber. d. D. chem. Ges. 1904, 37, 3785. 2. Zeitschr. f. physiol. Chem. 45, 831. 3. Centralbl. f. Bakt. 1905, II, Abt. 44. 4. Pharm. Centralh. 1905, 572. 5. Zeitschr. f. physiol. Chem. 46, 186.

erst nach einiger Zeit. Die Hefe enthält viel mehr Zymase, wenn sie vorher in asparaginhaltigen Lösungen gezüchtet ist.

*Darstellung des Pepsinfermentes aus Magenpreßsaft*; von P. Schrumpf<sup>1</sup>. Der aus Schleimhäuten von Schweinemägen nach gutem Zerhacken und innigem Zerreiben mit Kieselguhr gewonnene Preßsaft wird durch Chamberlandfilter geschickt und dann der Dialyse unterworfen. Das Dialysat wird mit einer Lösung von Cholesterin in einer Mischung von Äther und absolutem Alkohol geschüttelt. Der entstehende Niederschlag wird rasch abzentrifugiert, abfiltriert, in der ursprünglichen Menge Wasser suspendiert und wiederholt mit kleinen Mengen Äther ausgeschüttelt, bis höchstens noch geringe Trübung vorhanden ist. Schließlich wird die wässerige Lösung filtriert. Diese Lösung gibt keine Eiweißreaktionen, zeigt keine Labwirkung, aber im frischen Zustande meist energische Pepsinwirkung.

*Über die Wirkungsweise von Salzsäure und Pepsin bei der Eiweißverdauung*; von H. Leo<sup>2</sup>. Wenn man eine Fibrinflocke in Salzsäure legt, saugt sie sich bekanntlich mit der Salzsäure voll und hält diese Salzsäure fest. Verf. hat nun gefunden, daß eine Fibrinflocke bei Gegenwart von nur soviel Salzsäure, als sie binden kann, von Pepsin nicht verdaut werden kann. Vielmehr ist ein Überschuß erforderlich. Er schließt daraus, daß das Pepsin die Salzsäure an das Eiweiß bindet, und nicht umgekehrt die Salzsäure das Pepsin.

*Zur Bestimmung der Verdauungsfähigkeit des Pepsins* empfehlen Gehe & Co.<sup>3</sup> folgendermaßen zu verfahren: Das frisch koagulierte Eiweiß wird durch ein feines Metallsieb (16 Maschen auf 1 cm Länge) gerieben, mit 50 ccm Wasser angertührt, um es gut zu verteilen und Klumpen zu vermeiden, die Salzsäure hinzugefügt, dann 50 ccm heißes Wasser, nachher das Pepsin. Bei dieser Anordnung verdaut das Pepsinum germanicum bei wiederholtem Umschütteln in vorgeschriebener Zeit bis auf die unverdaulichen Hautreste. Läßt man dagegen das koagulierte Eiweiß nach Vorschrift des Arzneibuches durch Sieb 4 gehen, so kommt es häufig vor, daß selbst absolutes Pepsin (1:3000) die im Arzneibuche vorgeschriebene Menge Eiweiß nicht löst. Das Gleiche ist der Fall, wenn das Schütteln unterlassen wird.

*Eine Methode zur Bestimmung der Lösungsfähigkeit des Pepsins für Eiweiß*; von J. O'Sullivan<sup>4</sup>. Die Methode beruht auf der Bestimmung der Stickstoffmenge, die während der Proteolyse in Lösung geht. Vorher muß eine Bestimmung des Stickstoffes im Pepsin und in dem Blutfibrin oder Eialbumin, welches bei der Verdauung gebraucht wird, gemacht werden. Der Apparat besteht aus zwei Glascylindern, die in einem Wasserbad bei konstanter Temperatur (40°) gehalten werden und von denen jeder einen

1. Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 1905, Bd. 6, 396.

2. Zeitschr.

f. physiol. Chem. 46, 286.

3. Gehe & Co., Handelsber. 1905.

4. Journ.

Soc. chem. Ind. 24, 880—881; d. Biol. Centralbl. 1905, 868.



Rührer enthält. Während der Verdauung kann durch eine mit Watte verschlossene Röhre eine bestimmte Menge der Lösung entnommen werden, so daß das fein verteilte, ungelöste Albumin zurückbleibt. Es wurde gefunden, daß Pepsin mit Salzsäure viermal so viel Eiweiß löst als Pepsin allein und daß Salzsäure allein nur sehr wenig lösende Wirkung auf Fibrin hat.

*Notiz über die Resistenz des Pepsins gegen niedrige Temperaturen;* von O. Bickel<sup>1</sup>. Wie ein Versuch des Verfs lehrte, erträgt Pepsin selbst eine vielstündige Abkühlung auf die Temperatur der flüssigen Luft von etwa  $-120^{\circ}$ , ohne an seiner verdauenden Kraft Schaden zu leiden, während diese, wie bekannt, durch höhere Temperaturen definitiv zerstört werden kann.

*Umwandlung von Pepsin in ein beständiges, wasserlösliches Produkt.* Das freie, in Wasser schwer lösliche, bisher mittels Salzsäure löslich gemachte, aber in dieser Form wenig beständige Pepsin wird nach vorliegendem Verfahren haltbar und leicht wasserlöslich gemacht, indem man es mit den Chlorhydraten gewisser basischer Verbindungen, wie z. B. einer Amidokarbonsäure, zusammenmischt. Derartige Verbindungen sind: Betaïnchlorhydrat, Glykokollchlorhydrat, ferner die Chlorhydrate des Leucins und Alanins. Man verreibt z. B. 12 T. Pepsin in Pulver mit 8 T. Betaïnchlorhydrat; das erhaltene weiße Pulver enthält 10% Salzsäure, ist sehr beständig und gut wasserlöslich. Dasselbe Resultat erzielt man beim Verreiben von 17 T. Pepsin mit 3,5 T. Alaninchlorhydrat. Franz. Pat. 355560. Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation<sup>2</sup>.

*Über Pepsin und Chymosin;* von W. Sawjalow<sup>3</sup>. Nach Verfs Untersuchungen ist kein wesentlicher Unterschied zwischen Pepsin und Chymosin vorhanden. Es existiert im Magensaft nur ein einziges Ferment, welches beide Wirkungen, die proteolytische und die milchkoagulierende hat; es ist ein und derselbe Stoff.

1. Dtsch. Med. Wchschr. 1905, 1388.

2. Chem.-Ztg. 1905, 1218.

3. Zeitschr. f. physiol. Chem. 1905, 46, 307.

### III. Organo-therapeutische und Serum-Präparate.

---

*Pestvaccin*, das zur aktiven Immunisierung des Menschen gegen Pest dient, bereitete Gosio<sup>1</sup> auf folgende Weise: Er züchtete virulente Pestbazillen in ausgedehnten, aber dünnen Schichten Nährbouillon, fällte die Bakterienmasse mittels eines hochwertig agglutinierenden Pestserums aus und schied so die nicht zur Verwendung kommende Flüssigkeitsmenge aus. Dann wurde das Vaccin durch einstündiges Erhitzen auf 65° C. abgetötet und die Sterilitätskontrollen angesetzt. Letztere wurden dadurch besonders erleichtert, daß den Kontrollröhrchen Spuren von tellurigsaurom Kalium zugefügt wurden. Dieses Salz färbt lebende Pestbazillen schwarz und ruft in der Bouillon die Bildung schwarzer Wölkchen hervor. Ein Zusatz von Antisepticiis ist nicht nötig.

*Gewinnung keimfreier und hochwirksamer Stoffwechselprodukte des Rauschbrandbazillus.* Ein sterilisierter Glastrichter wird im unteren Teil durch einen Wattepfropfen verschlossen. Hierauf wird erst siedendes Wasser, dann eine Aufschwemmung fein geschlämmter, sterilisierter und ausgekochter (luftfrei gemachter) Kreide von breiiger Konsistenz in nicht zu großen Mengen (hergestellt aus 30—60 g trockner Kreide) vorsichtig aufgegossen. In kürzester Zeit fließt das überschüssige Wasser klar ab und die Kreide bildet mit dem Rest des Wassers eine allseits fest anliegende, für körperliche Elemente völlig undurchlässige Schlamm-schicht, die sich auch beim Hin- und Herneigen des Trichters nicht verschiebt. Hierauf wird auf der Grundfläche des so gebildeten Filterkegels ein steriles Scheibchen aus Filtrierpapier aufgebracht, das sich sofort glatt anlegt. In dieser Form ist die Einrichtung für das Filtrieren von Bakterienkulturen geeignet. Man läßt die Flüssigkeiten aus einem Gefäß mit regelbarem Ausfluß in langsamem Strom auf die Mitte des Scheibchens fallen, wobei dieses den Stoß auffängt und die gleichmäßige Verteilung bewirkt. Die Filtrate sind gänzlich keimfrei, während die Giftstoffe ungehindert

---

1. Deutsch. Med. Wochenschr. 1905, 1122.

hindurchtreten. Beispielsweise wird eine Zuckerbouillonkultur des Rauschbrandbazillus mit einer Aufschwemmung des *B. prodigiosus* (als Testobjekt) versetzt und durch das beschriebene Kreidefilter filtriert. Das gesamte Filtrat (etwa 1 l) wird kulturell durch Aussäen von mehreren Proben (je 2 ccm) in Nährgelatine geprüft und erweist sich als vollkommen keimfrei. 0,01 ccm des Filtrats, einem Meer-schweinchen subkutan injiziert, tötet dieses innerhalb dreier Tage unter den typischen Erscheinungen der Rauschbrandvergiftung. D. R.-P. No. 161622 von Dr. A. Schattenfroh und Dr. R. Graßberger in Wien.<sup>1)</sup>

*Behrings Tuberkuloseheilmittel.* v. Behring<sup>2)</sup> teilte auf dem Pariser Tuberkulosekongreß mit, daß er bei seinem Heilverfahren das Prinzip der passiven Immunisierung vorschlägt. Dem erkrankten Organismus werden Schutzstoffe bereits fertig zugeführt, die sich im Körper künstlich infizierter Tiere als natürliche Abwehrmaßregel gegen das Tuberkulosegift gebildet haben. Diese Schutzstoffe nannte v. Behring vorläufig TC, und wenn sie durch sogenannte Tierpassage gewisse bisher noch nicht näher bezeichnete Änderungen erfahren haben, TX. Das Verfahren der Gewinnung des TC besteht im wesentlichen darin, daß Tuberkelbazillen nach einander mit Alkohol, 10 %iger Kochsalzlösung und Wasser behandelt werden. Der Rest des ursprünglichen Bakterienkörpers, der nach dem Extrahieren zurückbleibt, bildet in pulverförmigem Zustande den Impfstoff.

Über ein neues Tuberkulin berichtete Beraneck<sup>3)</sup> auf dem Tuberkulosekongreß. Es setzt sich aus extracellulären Toxinen (TB) und intracellulären (TA) zusammen. TA sind Auszüge aus dem Protoplasma der Kochschen Bazillen, gewonnen mit 1 %iger Phosphorsäure; TB ist dargestellt durch eine Bouillonkultur besonderer Zusammensetzung, die nur das Umwandlungsprodukt der Tuberkelbazillen enthält. Am kräftigsten erwies sich beim Meer-schweinchen eine Mischung aus TB und TA. M. Laffont hob folgende Eigenschaften dieses neuen Tuberkulins hervor: Steigerung der natürlichen Verteidigung der Phagocyten mittels eines künstlichen hypertonen Serums, *Zytophilin* genannt. Die Anwendung von Zytophilin und Tuberkulin zusammen bewirkten, daß schwer infizierte Meerschweinchen die Infektion 10 Monate überlebten; beim Menschen sind die Erfolge unerhoffte gewesen. Das gekochte Fleisch von tuberkulösen Rindern ist ein Heilmittel für die Tuberkulösen, namentlich wenn das Fleisch beim Kochen zwischen 60—65° gehalten wird. — Das Tuberkulin Beranecks soll nicht unter die Haut, sondern unmittelbar in den tuberkulösen Herd eingespritzt werden, um dort eine örtliche Reaktion in Form von gesteigerter Phagocytenbildung und dadurch bedingter Erzeugung bakteriolytischer Stoffe hervorzurufen.

Über das Ermüdungstoxin und dessen Antitoxin; von W.

1. Pharm. Ztg. 1905, 674.  
Wochenschr. 1905, 2295.

2. Ebenda 886.

3. Münch. Med.

Weichardt<sup>1</sup>. Durch anhaltende Muskelbewegung im luftverdünnten Raum, also bei Sauerstoffmangel, wird aus dem Muskel-eiweiß reichlich Ermüdungstoxin gebildet. Die Ausbeute an diesem wird durch Behandlung des Ermüdungsmuskelpreßsaftes mit Reduktionsmitteln, z. B. mit schwefligsaurem Natron, gesteigert. Auch aus Muskelpreßsaft nicht ermüdeter Tiere werden durch Behandeln mit Reduktionsmitteln toxische Substanzen gebildet. Ferner gelingt die Herstellung derartiger Eiweißreduktionstoxine auch aus anderen Eiweißarten, z. B. aus dem Eiweiß der Plazenta, dem des Gehirns, der Pollen, ja sogar aus einfachem Hühnerklar. Mit diesen Eiweißreduktionstoxinen zeigt das mittels wiederholter Injektion von Ermüdungstoxin gewonnene antitoxinhaltige Serum insofern eine Gruppenreaktion, als es dieselben bis zu einem gewissen Grade abtötigt. Die Simultanimmunisierung — Einverleiben von Ermüdungsantitoxin und -toxin — zeitigt bei Versuchstieren eine hochgradige Steigerung der Leistungsfähigkeit.

*Neuere Arbeiten über das Adrenalin* führten Aldrich<sup>2</sup> zu der Annahme, daß von den für das Präparat bisher vorgeschlagenen empirischen Formeln  $C_{10}H_{15}O_3N$  (Takamine),  $C_{17}H_{15}O_4N$ ,  $C_{10}H_{11}O_3N$ ,  $C_{10}H_{13}O_3N$ ,  $C_{10}H_{15}O_3N \cdot \frac{1}{2} H_2O$  (Abel) und  $C_8H_9O_3N$  (Aldrich) die letztere die richtige sei. Adrenalin enthält zweifellos einen Brenzkatechinkomplex, ein asymmetrisches C-Atom, drei OH-Gruppen, von denen eine sich in der Seitenkette befindet, und eine  $CH_2N$ -Gruppe. Durch vollkommene Methylierung und darauf folgende Oxydation von Adrenalin wird Veratrin-säure und Trimethylamin erhalten. Die Struktur des Adrenalinmoleküls wird wahrscheinlich durch eine der beiden von Pauly vorgeschlagenen Formeln  $C_8H_9(OH)_3^{1,2}$ ,  $(CHOH \cdot CH_2NHCH_3)^4$  und  $C_8H_9(OH)_3^{1,2}$ ,  $[CH(NHCH_3) \cdot CH_2OH]^4$  repräsentiert. Die erstere erscheint dabei als die wahrscheinlichere. Unter dieser Annahme, daß die erste der Paulyschen Formeln die richtige sei, sind denn auch vom Brenzkatechin ausgehend und zwar durch Behandlung von Chloracetobrenzkatechin mit Ammoniak, Alkylamin und anderen basischen Körpern Verbindungen dargestellt worden, die qualitativ in ihren physiologischen Eigenschaften dem Adrenalin ähnlich zu sein scheinen. Dakin<sup>3</sup> hat durch Reduktion von Methylaminoacetobrenzkatechin eine Verbindung erhalten, deren Salze alle Reaktionen des natürlichen Adrenalins zeigen, die aber im freien Zustande gewisse Verschiedenheiten vom freien Adrenalin aufweist. Die physiologische Wirkung ist ungefähr die gleiche wie beim Adrenalin. Bei noch nicht abgeschlossenen Versuchen hat Verf. selbst Verbindungen erhalten, die wahrscheinlich den Formeln  $C_8H_9(OH)_3CH(NH_2)CH_3$  und  $C_8H_9(OH)_3[CH(NHCH_3) \cdot CH_3]$  entsprechen. Intravenös injiziert, wirken sie wie Adrenalin. Verf. hofft, zu der der Formel  $C_8H_9(OH)_3[CH(NHCH_3)CH_2OH]$  entsprechenden Verbindung noch zu gelangen.

1. Münch. Med. Wochenschr. 1905, 1284.  
Soa. 27, 1074; d. Chem. Centralbl. 1905, II, 1264.  
Soa. 21, 154.

2. Journ. Americ. Chem.  
8. Proceed. Chem.

Hans Meyer<sup>1</sup> teilte mit, daß man unter der Voraussetzung der Richtigkeit der Aldrichschen Formel des *Adrenalins*, vom Methylaminoacetobrenzkatechin zum Adrenalin gelangen kann. Die Wirkungen beider Substanzen sind ganz ähnlich. Jowett und Barger<sup>2</sup> gingen zur Synthese des Adrenalins vom Piperonal aus, dem Methylenprotokatechualdehyd, und gelangten durch die Grignardsche Reaktion, dann durch Entwässerung, Bromierung, Einwirkung von wässerigem Aceton und von Methylamin zu einer Verbindung, die bei Entfernung der Methylengruppe Adrenalin hätte liefern müssen. Bei dem Versuche, diese Gruppe abzuspalten, trat Zersetzung ein, jedoch erhielten Verf. eine physiologisch wirksame Lösung, die auch gewonnen wurde, als sie den Dimethyläther des Protokatechualdehyds zum Ausgangspunkt wählten.

*Über weitere Fortschritte in der Synthese des Adrenalins* berichtete F. Stolz<sup>3</sup>. Verf. gelangte bei seinen Arbeiten zur Feststellung der Konstitution des Adrenalins zu einer Verbindung der angenommenen Adrenalinformel  $C_6H_3(OH)_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$  oder  $C_6H_3(OH)_2 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$ . Dieselbe wurde durch Einwirkung von Methylamin auf Chloracetobrenzkatechin und Reduktion des zu gewinnenden Methylaminoacetobrenzkatechins erhalten. Die Alkylaminobrenzkatechine zeigen dieselbe physiologische Wirksamkeit wie das synthetisch gesuchte Adrenalin, die Reduktionsprodukte kommen dem Adrenalin noch näher.

*Über die physikalischen Eigenschaften des Adrenalins*; von Gab. Bertrand<sup>4</sup>. Das reine Adrenalin bildet ein kristallinisches, weißes, äußerst feines Pulver; an feuchter Luft, namentlich in Gegenwart von Alkali, oxydiert es sich sehr leicht und färbt sich braun. Unter dem Mikroskop erscheint das Adrenalin in Form von Sphärökristallen, die in ihrer Gestalt und Schichtung kleinen Rosetten ähneln; diese entstehen, indem sich kleine Kristalllamellen um einen gemeinsamen Mittelpunkt lagern. Der Versuch, größere, meßbare Kristalle zu züchten, ist bisher nicht gelungen. Verf. hat Adrenalin in isolierten Prismen — wie andere es gesehen haben wollen — noch nicht beobachtet; die in einem Handelsprodukt von Adrenalin enthaltenen prismatischen Kristalle bestanden aus Ammonium-Magnesiumphosphat. Adrenalin löst sich kaum in Wasser; Verf. stellte die Löslichkeit zu 0,027 % bei + 20° C. fest. In siedendem Wasser löst sich etwas mehr, beim Erkalten der Lösung scheidet sich der Überschuß an Adrenalin in feinen Nadelchen wieder aus. Die Löslichkeit in Alkohol ist noch geringer als in Wasser. In Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Petroläther, Benzol und Äther ist Adrenalin unlöslich. Von Säuren wird es rasch gelöst, ebenso von Kali- und Natronlauge, weniger leicht von Ammoniakflüssigkeit. Adrenalin ist optisch aktiv. Pauly fand für eine 2,82 %ige Adrenalinacetatlösung bei + 23,5°  $\alpha_D = - 43^\circ$ ,

1. Wiener klin. Rundschau 1906, No. 25.

2. Pharm. Journ. 1906,

No. 1826. 3. Ber. d. D. chem. Ges. 1904, 4149.

4. Bull. d. scienc.

pharmac. 1904, 258.

Javel unter gleichen Bedingungen aber  $\alpha_D = -32^\circ$ , der Verf. ermittelte für das Sulfat  $\alpha_D = -53^\circ 5'$  als Mittelwert. Das Adrenalin zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt.

*Cerebron* nennt H. Thierfelder<sup>1</sup> eine Substanz, die er in Gemeinschaft mit Wörner mit Hilfe indifferenten Lösungsmittel aus dem menschlichen Gehirn erhalten hat. Das *Cerebron*  $C_{44}H_{92}NO_8$  hat sich jetzt als identisch erwiesen mit dem schon vor längerer Zeit von Gamgee entdeckten *Pseudocerebrin*. Ersterer Name soll beibehalten werden. Bei der Spaltung des *Cerebrons* unter Druck mit verdünnter Schwefelsäure wurde Galaktose erhalten und *Cerebronsäure*  $C_{25}H_{50}O_8$  und daneben noch eine stickstofffreie Säure, die aber ihrer geringen Menge wegen noch nicht zu charakterisieren war. Die *Cerebronsäure* ist schneeweiß, leicht pulverisierbar, in Äther und warmem Alkohol löslich; es wurde das Natriumsalz und ein Acetylderivat dargestellt.

*Maceratio renalina Porci*; von M. Page und Dardelin<sup>2</sup>. Von Renaut-Lyon war zur Behandlung der Nephritis die Anwendung einer Mazeration von Schweinsnieren empfohlen worden. Verf. haben die Versuche Renauts wieder aufgenommen und haben damit günstige Erfolge erzielt. Zur Bereitung der *Maceratio renalina Porci* wird folgende Vorschrift gegeben: Ganz frische Schweinsniere schneidet man in kleine Stücke, wäscht dieselben zur Entfernung etwa noch vorhandenen Harns mit kaltem Wasser, hackt sie dann fein und zerreibt sie zu einer breiförmigen Masse. Diese bringt man in 300,0 g frischen Wassers, indem man vorher Chlornatrium im Verhältnis 7,5:1000 gelöst hat. Hierauf läßt man das Gemisch 3 Stunden lang an einem möglichst kalten Orte stehen; von Zeit zu Zeit schüttelt man um. Der Kranke trinkt dann die überstehende rote Flüssigkeit, welche man von dem Bodensatz abgießt, auf dreimal innerhalb des Tages. Die Behandlung wird 10 aufeinanderfolgende Tage fortgesetzt. Die Mazeration muß jeden Tag frisch bereitet werden.

*Überführung der Nebennierensubstanz in eine haltbare reizlose Lösung.* Man gelangt zu haltbaren reizlosen Lösungen der Nebennierenbase, wenn man an Stelle von Borsäure deren Salze verwendet und diese mit der Nebennierenbase in molekularen Mengen unter Anwesenheit von Wasser zusammenbringt. Man kann statt der borsäuren Salze in entsprechenden Verhältnissen borsäure Nebennierenbase und die in Frage kommenden Alkalien in Form ihrer Hydroxyde, Karbonate, Bikarbonate u. s. w. verwenden. Die mit borsäuren Salzen erhaltenen Lösungen zeigen eine schwach alkalische Reaktion und unterscheiden sich dadurch von den bis jetzt im Handel befindlichen Lösungen, die sämtlich mehr oder weniger sauer reagieren. Auch zeigen sie in erhöhtem Maße die physiologischen Eigenschaften der Nebennierenbasen gegenüber den mit Säuren bereiteten Lösungen. Durch Eindampfen der Lösungen im

1. Zeitschr. f. physiol. Chem. 1904, 48, 21.  
1904, 810.

2. Presse médicale

Vakuum bei etwa 30° über Schwefelsäure wird die wirksame Substanz in trockener Form erhalten. Beispielsweise werden 1,83 g Nebennierenbase und 3,82 g Borax mit 200 g Wasser übergossen. Nach  $\frac{1}{4}$  Stunde ist Lösung eingetreten. An Stelle von Wasser kann auch physiologische Kochsalzlösung genommen werden. D. R.-P. 160397. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M.<sup>1</sup>.

*Orchipin, ein Präparat von frischen Hoden in einem öligen Mittel*; von M. Sciallero<sup>2</sup>. Orchipin ist ein öliges Extrakt von Stier- und Bockhoden von klarem Aussehen und neutraler Reaktion. Dasselbe ist reich an organischem Phosphor und wirkt antitoxisch gegenüber Atropinsulfat; in Dosen von 5 ccm pro Meerschweinchen und 10 ccm pro Kaninchen ruft es keine lokale Reaktion hervor, sondern fördert bei letzteren das Fortpflanzungsvermögen. Verf. empfiehlt das Orchipin bei Neurasthenie und nervösen Erschöpfungszuständen.

*Herstellung von Verbindungen der wirksamen Substanz der Suprarenaldrüse.* Lösungen von Verbindungen des Grundstoffes der Suprarenaldrüsen erhält man durch Lösen dieses Grundstoffes in einer Lösung von Borsäure oder einer substituierten Borsäure, z. B. Phenylborsäure. Die Lösung kann beliebig verdünnt oder auch eine feste Verbindung daraus bereitet werden. Um letztere zu erhalten, wird eine wie oben hergestellte konzentrierte Lösung in ein auf 50—60° C. erhitztes luftleeres Gefäß tropfen gelassen. Nach dem Abdestillieren des Wassers bleibt ein in Wasser lösliches, trockenes Salz zurück. Derselbe feste Körper kann erhalten werden, wenn man die Lösungen konzentriert und mittels Alkohols ausfällt; der Niederschlag wird filtriert und über Schwefelsäure getrocknet. Bei 110° C. kann der Körper sterilisiert werden. Engl. Pat. 24723. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M.<sup>3</sup>.

---

1. Apoth.-Ztg. 1905, 539.  
chem. Centralbl. 1905, 41.

2. Rif. Med., Anno 81, No. 5; d. Biochem. Centralbl. 1905, 815.  
3. Chem.-Ztg. 1905, 815.

## IV. Galenische Präparate.

### Allgemeines.

*Gegen die Anwendung des Methylalkohols zur Darstellung pharmazeutischer Präparate* erklärten sich verschiedene Autoren. H. W. Wiley<sup>1</sup> warnte vor der Verarbeitung von Methylalkohol zu pharmazeutischen Präparaten. Es sei erwiesen, daß Methylalkohol toxischer wirke als Äthylalkohol. Auch S. P. Stadtler<sup>2</sup> hielt den Ersatz des Äthylalkohols durch Methylalkohol für eine Fälschung, und R. L. Dohme<sup>3</sup> verwarf ebenfalls eine solche Substitution, weil selbst bei nur äußerlicher Anwendung des Methylalkohols durch Resorption durch die Haut dessen toxische Wirkung nicht ausgeschlossen sei. Höchstens für Präparate, bei denen der Methylalkohol nur als Extraktionsmittel dient, später aber wieder vollkommen verdampft wird, sei seine Anwendung zulässig. Schließlich bestätigte W. Cattell<sup>4</sup>, daß in vielen Arzneimitteln des amerikanischen Handels Methylalkohol nachzuweisen sei, daß vor der Anwendung desselben aber vorwiegend wegen seiner schädlichen Wirkungen auf die Augen zu warnen sei.

*Die Herstellung von Heilmitteln aus Branntwein, der mit 5% Holzgeist denaturiert worden ist*; von A. Schneider<sup>5</sup>.

*Der Nachweis von Denaturierungsholzgeist in Essenzen, Branntwein, Tinkturen, Fluidextrakten*; von R. Peters<sup>6</sup>.

*Zum Nachweis von Holzgeist in branntweinhaltigen Arzneimitteln* wurde in dem preußischen Ministerialerlaß<sup>7</sup> vom 20. Juni 1905 folgendes Verfahren mitgeteilt: Zur Denaturierung von Branntwein ist nach der Branntweinsteuer-Befreiungsordnung acetonhaltiger Holzgeist zu verwenden. In der Regel wird es genügen, wenn die Abwesenheit von Aceton in den zu prüfenden Arzneimitteln festgestellt wird. Zu dem Zweck sind in einem 50 ccm Kölbchen, welches mit einem aufsteigenden, zweimal rechtwinklig gebogenen, ungefähr 75 cm langen Glasrohr und einer Vorlage verbunden ist,

1. Americ. Journ. of Pharmac. 1905, No. 3.

2. Ebenda.

3. Ebenda.

4. Ebenda.

5. Pharm. Centralh. 1905, 865.

6. Ebenda 521.

7. Ebenda 869.



5 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit mit kleiner Flamme vorsichtig zu erhitzen, bis 1 ccm Destillat übergegangen ist. Unter Beobachtung der erforderlichen Vorsicht wird dabei der absteigende Schenkel des Glasrohres nicht warm. Das erhaltene Destillat wird mit der gleichen Menge Natronlauge alkalisch gemacht und das Gemisch mit 5 Tropfen einer Lösung von  $2\frac{1}{2}$  Teilen Nitroprussidnatrium in 100 Teilen Wasser versetzt. Bei Gegenwart von Aceton tritt Rötung bis Rotfärbung ein, die nach vorsichtigem Übersättigen der Natronlauge mittels Essigsäure in Violett übergeht. Enthält die Flüssigkeit kein Aceton, so nimmt sie unter gleichen Umständen eine rein gelbe Farbe an, die auf Zusatz von Essigsäure wieder verschwindet. Soll neben dem Aceton auch der Holzgeist nachgewiesen werden, so ist in nachstehender Weise zu verfahren: In dem oben beschriebenen Kölbchen werden 10 ccm des Spirituspräparates unter den angegebenen Vorsichtsmaßregeln der Destillation unterworfen, bis 1 ccm Flüssigkeit übergegangen ist. Das Destillat wird mit 4 ccm 20%iger verdünnter Schwefelsäure gemischt und in ein weites Reagensglas übergeführt. In das durch Eintauchen des Reagensglases in kaltes Wasser gut gekühlte Gemisch wird nach und nach unter starkem Umschütteln 1 g fein zerriebenes Kaliumpermanganat eingetragen. Sobald die Violettfärbung verschwunden ist, wird die Flüssigkeit durch ein kleines, nicht angefeuchtetes Filter in ein Reagensglas filtriert, das meist schwach rötlich gefärbte Filtrat einige Sekunden lang gelinde erwärmt und darauf 1 ccm des nun farblosen Filtrats vorsichtig mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure gemischt. Dem abgekühlten Gemenge wird eine frisch bereitete Lösung von 0,05 g Morphinhydrochlorid in 2,5 ccm konzentrierter Schwefelsäure hinzugefügt und durch vorsichtiges Umrühren mit einem Glasstabe die Mischung bewirkt. Enthält das untersuchte Präparat Holzgeist, so tritt bald, spätestens innerhalb 20 Minuten, eine violette bis dunkelviolette Färbung ein. Holzgeistfreie Präparate zeigen nur eine schmutzige Trübung. Für die Prüfung auf Verunreinigung durch acetonhaltigen Holzgeist kommen zunächst folgende Arzneimittel in Frage: Spiritus Angelicae compositus, Spiritus caeruleus, Spiritus camphoratus, Spiritus Cochleariae, Spiritus Formicarum, Spiritus russicus compositus, Spiritus saponato-camphoratus, Spiritus saponatus, Spiritus Saponis Kalini, Spiritus Sinapis, Tinctura Aloës, Tinctura Arnicae, Tinctura Asae foetidae, Tinctura Benzoës, Tinctura Cantharidum, Tinctura Capsici, Tinctura Catechu, Tinctura Myrrhae, Tinctura Jodi. Letztere ist vor der Destillation durch Zusatz von 5 ccm Wasser und 2 g fein zerriebenem Natriumthiosulfat zu 10 ccm Tinktur und darauffolgendem Schütteln zu entfärben. Spiritus und Spiritus aethereus, sowie auch von obengenannten Präparaten: Spiritus Angelicae compositus, Spir. camphoratus und Formicarum können ohne vorherige Destillation der Prüfung auf einen Gehalt an Aceton unterzogen werden. Spiritus caeruleus ist vor der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure anzusäuern. Dieser Ministerialerlaß hat eine Fülle von Veröffentlichungen im Gefolge gehabt. Zwar war

die Beobachtung J. Gadamer<sup>1</sup>, daß bei Ameisenspiritus die im Erlasse vorgeschriebene Légalsche Acetonprobe versagte, irrig, da ihm irrtümlich statt eines acetonhaltigen Präparates ein acetonfreies geliefert worden war<sup>2</sup>, jedoch beobachtete C. Lenker<sup>3</sup>, bei der Prüfung von acetonfreiem Senfspiritus nach obiger Vorschrift den Eintritt der Acetonreaktion, was E. Lücker<sup>4</sup> auf Isothiocyanesteranteile zurückführte, die bei der Destillation mit übergegangen und durch die Behandlung mit starker Lauge in anorganische Schwefelverbindungen umgewandelt seien. Lücker schlug deshalb vor, den Senfspiritus vor der Destillation mit Quecksilberchlorid zu entschwefeln. Dagegen sprachen sich F. Barth<sup>5</sup>, J. Ziegler<sup>6</sup>, sowie G. Fendler und C. Mannich<sup>7</sup> dahin aus, daß auch im Senfspiritus nach der amtlich vorgeschriebenen Methode Aceton nachweisbar sei. Eine Täuschung sei ausgeschlossen, wenn man, wie es der amtliche Erlaß fordere, das Destillat nach dem Zusatz von Natronlauge und Nitroprussidnatrium übersättige. Eschbaum<sup>8</sup> endlich schlug, wie schon früher, vor, die Légalsche Reaktion in den ursprünglichen Präparaten, ev. mit Zuhilfenahme von Vergleichspräparaten anzustellen, oder aber die zu untersuchende Flüssigkeit zunächst mit Bleiessig zu fällen. Auch E. Schmidt und R. Gaze<sup>9</sup> schlugen Modifikationen des amtlichen Verfahrens und daneben die Anwendung der Jodoformreaktionen auf Aceton vor.

*Über den Nachweis von Holzgeist in pharmazeutischen Präparaten;* von P. Hamberger<sup>10</sup>. Offizineller Spiritus, Spiritus dilutus und die nach amtlicher Anweisung erhaltenen Destillate von Spiritus Sinapis, Formicarum, Lavendulae, Cochleariae sowie camphoratus werden durch festes Ätzkali oder Ätznatron oder Natronkalk nach Verf. nicht gefärbt, während Spiritus Angelicae compositus sich nach einiger Zeit gelb färbt. Waren diese Präparate aus mit Holzgeist versetztem Spiritus hergestellt, so wurden sie durch feste Ätzalkalien nach kurzer Zeit mehr oder weniger gelb gefärbt.

*Über den Nachweis von halbdenuaturiertem Spiritus in pharmazeutischen Präparaten;* von J. Gadamer<sup>11</sup>. Von sämtlichen Methoden sind nach dem Verf. nur zwei brauchbar, nämlich eine chemische nach Légal und eine physikalische, welche auf der Bestimmung des Siedepunktes beruht. Der Légalsche Acetonnachweis kann bei schwach gefärbten Präparaten ohne weitere Vorbereitungen in der ursprünglichen Flüssigkeit vorgenommen werden, während bei stärker gefärbten Präparaten das Destillat der Prüfung zu unterwerfen ist. Für die Bestimmung des Siedepunktes empfahl Gadamer die Schleiermachersche Methode, doch hat er den hierzu nötigen Apparat (eine U-förmige Röhre) durch Anfügung eines Hahnes abgeändert, so daß er für viele Bestimmungen benutzt

1. Apoth.-Ztg. 1905, 807.

2. Ebenda 1044.

3. Ebenda 609.

4. Ebenda 725.

5. Ebenda 758.

6. Ebenda 779.

7. Ebenda

788. 8. Ber. d. D. Pharm. Ges. 1905.

9. Arch. d. Pharm. 1905, 555.

10. Apoth.-Ztg. 1905, 810.

11. Ebenda 807.

werden kann. Der Apparat ist im Original-Aufsatz abgebildet und die Schleiermachersche Methode wird genau beschrieben.

*Über den Nachweis von halbdenaturiertem Spiritus in Spiritus Formicarum*; von J. Gadamer<sup>1</sup>. In Ameisenspiritus läßt sich sowohl mit Hilfe der Permanganatprobe als der Légalschen Reaktion auf acetonhaltigen Holzgeist denaturierter Methylalkohol nachweisen, dagegen läßt sich aus dem niedrigen Siedepunkt des Alkoholdestillates kein Rückschluß auf halbdenaturierten Spiritus schließen, da der Siedepunkt durch die Gegenwart von Ameisensäureäthyläther, wahrscheinlich aber auch durch andere Einflüsse unbekannter Art herabgedrückt wird.

*Über die verschiedenen Extraktionsmethoden für Drogen zur Gewinnung von Tinkturen und Extrakten*; von J. Herzog<sup>2</sup>. Verf. hat den Extraktionsapparat von W. Bruns<sup>3</sup> einer Prüfung unterzogen und kam zu dem Ergebnis, daß der Druck die Extraktion nicht vorteilhaft, sondern in den meisten Fällen recht ungünstig beeinflusst, indem er den Extraktgehalt der Auszüge nicht erhöht, sondern wesentlich vermindert. Auch mit der Realschen Presse und der Rommershausenschen Luftpresse werden daher keine guten Ergebnisse erzielt. Das Verfahren der Zukunft dürfte wohl das Perkolationsverfahren sein, das den größten Extraktgehalt liefert. Die Frage über die Ursache des schädigenden Einflusses des Druckes möchte Verf. nicht endgiltig beantworten. Um festzustellen, ob sich der schädigende Einfluß des Druckes auch beim Lösen fester Substanzen äußert, oder ob er sich nur auf die Extraktion von Vegetabilien beschränkt, wurden Lösungen von Succus Liquiritiae und Gummi arabicum einerseits in dem Apparat von Bruns, andererseits in einer einfachen Flasche bereitet. Die Lösung im Druckapparat gingen etwas schneller vor sich; damit ist bewiesen, daß die Pflanzenfaser, die Pflanzenzelle hier nicht ohne Einfluß ist. Die weingeistigen Flüssigkeiten durchdringen die Pflanzenstoffe nur langsam; durch den Druck werden wahrscheinlich die Pflanzenfasern zusammengepreßt, auch die Luft, welche in den Fasern ist, wird komprimiert, und dadurch wird ein Durchdringen der Fasern mit Flüssigkeit verhindert.

*Herstellung homogener Massen aus Vegetabilien*. Das Verfahren besteht darin, daß gemahlene Vegetabilien unter Zusatz von Alkohol oder einer alkoholischen Lösung von ätherischen Ölen, aromatischen Stoffen, Pflanzenextrakten, Kohlehydraten, Glykosiden und anderen Substanzen, welche die Aufschließung erleichtern und Geschmack bzw. Aroma des Produktes verbessern, unter Druck bei relativ niedriger Temperatur erhitzt werden. — Die aufgeschlossenen Stoffe bleiben mit den mechanisch zerkleinerten Pflanzenteilen vereinigt, letztere bilden den Träger der Extraktivstoffe. Die erhaltenen Massen werden zu Tabletten, Kugeln, Stangen geformt

1. Apoth.-Ztg. 1905, 1044.

2. Ber. d. D. Pharm. Ges. 1905, 107.

3. Dies. Ber. 1904, 169.

und zu Kräutertee oder Kräuterbädern verwendet. D. R.-P. 163662. Wilh. Anhalt, Chemische Fabrik, Kolberg<sup>1</sup>.

*Zur Prüfung homöopathischer Verdünnungen und Verreibungen* lassen sich nach C. Clessler<sup>2</sup> mindestens annähernde Werte teils durch Titration, teils durch Fällungs- oder Farbenreaktionen gewinnen, wenn man den fraglichen Verdünnungsgrad bei der Schätzung zweckentsprechend in Rechnung zieht. So geben z. B. von Ammon. chlorat. Dil. III 5 ccm mit 3 Tropfen Nessler's Reagens eine bleibende Gelbfärbung, von Dil. V geben 5 ccm + 1 ccm Nessler's Reagens nur noch eine gelblichweiße Trübung. Mischt man je 1 g Hepar sulfuris Trit. I bis V mit 5 ccm Wasser und 1 ccm Salzsäure, so soll der entwickelte Schwefelwasserstoff noch bis zur fünften Verreibung mit Bleipapier nachzuweisen sein. Von Kaliumsalzen gibt je 1 ccm der Dil. I und II mit 1 ccm Weinsäurelösung einen Niederschlag; die Dil. III gibt mit 3 ccm Weingeist eine Trübung. Sulfur prüft man durch Aufschichten von Wasser, welches mit Dil. I noch einen schmalen Ring von ausgeschiedenem Schwefel hervorbringt. Phosphor (Urtinktur) raucht beim Vermischen mit Wasser, Dil. I und II zeigen beim Übersichten noch Ringbildung, Dil. III dagegen nicht mehr.

*Zur Darstellung von Mel depuratum* erfolgten von verschiedenen Seiten Veröffentlichungen. Um die Hauptschwierigkeit, nämlich die Klärung, zu überwinden, wurden verschiedene Stoffe als Klärmittel empfohlen: von einem Anonymus<sup>3</sup> Bolus oder Tannin, von K. Alpers<sup>4</sup> Hühnereiweiß und Fließpapierabfälle, von H. Ley<sup>5</sup> Alkohol im Verein mit Kalkwasser, hierbei sollte ein etwaiger Überschuß von Kalkwasser durch Oxalsäure ausgefällt werden (gegen die Verwendung dieser giftigen Substanz wandte sich ein Referent<sup>6</sup>), von P. Arauner<sup>7</sup> bei kleineren Mengen Alkohol und Talk, bei größeren Talk unter Erwärmen. Ebenso wurden in Verbindung hiermit verschiedene Methoden des Filtrierens, des Eindampfens und verschiedene Grade des Verdünnens mitgeteilt. Aus allem geht hervor, daß sich in Anbetracht des wechselnden Rohmaterials eine einheitliche Vorschrift zur Reinigung des Honigs nicht geben läßt und demgemäß die des Arzneibuchs in vielen Fällen nicht genügt.

*Zur Prüfung des Mel depuratum* bemerkte P. Arauner<sup>8</sup>, daß im Interesse besserer Haltbarkeit das im Arzneibuch vorgeschriebene spez. Gewicht auf 1,340—1,350 zu erhöhen ist. Jedenfalls solle dasselbe nicht unter 1,335 liegen. Die Ammoniakprobe sei so zu fassen, daß das Gemisch »innerhalb kurzer Zeit« die Farbe nicht ändern soll, da jeder gereinigte Honig nach einiger Zeit mit Ammoniak seine Farbe verdunkelt. Der vorgeschriebene Zusatz von Weingeist schließlich soll nicht auf einmal, sondern

1. Dtsch. Med. Wochenschr. 1905, 2062.  
1905, No. 97.

3. Pharm. Ztg. 1905, 81.

2. Südd. Apoth.-Ztg.

4. Ebenda 81.

5. Ebenda 207.

6. Chem.-Ztg. 1905, Repert. 7.

7. Pharm.

Ztg. 1905, 349.

8. Ebenda 849.

nach und nach unter kräftigem Umschütteln gemacht werden, weil sehr leicht sonst durch Zuckerausscheidung eine irreführende Trübung entstehen kann.

*Bestimmung der freien und gebundenen Schwefelsäure in Mirtura sulfurica acida;* von H. Kühl und R. Hahn<sup>1</sup>. Die gebundene Schwefelsäure kann direkt bestimmt werden, indem man mit Kalilauge neutralisiert, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und den Rückstand mit absolut wasserfreiem Alkohol auszieht, der nur äthylschwefelsaures Kalium löst. Indirekt läßt sich, wenn der Gehalt an Gesamtschwefelsäure bekannt ist, die gebundene Schwefelsäure durch Titration mit Alkalilauge ermitteln. Die Gesamtschwefelsäure läßt sich am einfachsten nach Zerlegung der Äthylschwefelsäure durch Kochen als Baryumsulfat bestimmen. Ein nach dem D. A. B. IV dargestelltes Präparat enthielt im Durchschnitt je etwa 12,5 g Äthylschwefelsäure und freie Schwefelsäure in 100 ccm. Äthylsulfat fand sich nur in älteren Mischungen, jedoch nur zu 0,03—0,046 g in 100 ccm.

*Mucilago Gummi arabici mit und ohne Oxydasen* hat Pinchbeck<sup>2</sup> vergleichende Untersuchungen unternommen. Er stellte sich einen Schleim her, kolierte ihn und tötete in einem Teil dieses Präparates durch einstündiges Erhitzen im Dampfsterilisierapparat bei 100° C. die Oxydasen ab. Aus diesem oxydasefreien wie auch mit dem oxydasehaltigen Schleim wurden nun Mischungen bezw. Emulsionen hergestellt. Alle diese Mischungen (mit Extract. Filicis, Ol. Jecoris Aselli, Tinct. Guajaci ammon., Extract. Chinae liquid., Aspirin, Bismut. carbonic., Kalomel) zeigten mit dem oxydasehaltigen Gummi nach kurzer Zeit Zersetzungen in Form von Niederschlägen und Verfärbungen, während dieselbe bei dem oxydasefreien Schleim ausblieben. Der Niederschlag mit Aspirin und Bismut. carbonic. war mit oxydasehaltigem Schleim fest und nur schwer durch Schütteln wieder zu zerteilen, während er bei dem anderen sich leicht aufschütteln ließ. Die Oxydation des Kalomels wurde durch oxydasefreien Schleim verzögert. Da nun die Zerstörung der Oxydasen auch noch konservierend auf den Schleim selbst wirkt, indem die nach einiger Zeit in ihm auftretende Säurebildung auf ein Geringes beschränkt wird, da weiter die Emulgierfähigkeit durch das Erhitzen nicht beeinträchtigt wird, so tritt der Verf. für die Einführung eines solchen oxydasefreien Schleimes ein, der natürlich zu seiner unbegrenzten Haltbarkeit in ganz gefüllten Flaschen und an einem kühlen Orte aufzubewahren ist.

*Vergleiche zwischen Mucilago Gummi arabici und Mucilago Tragacanthae*, welche E. White<sup>3</sup> angestellt hat, ergaben, daß ein Gemisch von Tragant- und Gummischleim dünner, d. h. weniger viskos erscheint, als eine Mischung von Tragantschleim mit der entsprechenden Menge Wasser. Bird<sup>4</sup> macht darauf aufmerksam,

1. Apoth.-Ztg. 1905, 854, 867.

2. Pharm. Journ. 1905, 620; d.

Pharm. Centralh. 1905, 77.

3. Pharm. Journ. 21, 133.

4. Arb.

d. Brit. Pharm. Confer. 1905; d. Pharm. Ztg. 1905, 704.

daß Gummischleim sich am besten zu Ölemulsionen eignet, während Tragantschleim vorzuziehen sei, wenn es sich darum handelt, feste Körper in feiner Suspension zu erhalten. Beide zusammen geben aber auch gute Emulsionen, doch braucht man dann entsprechend den Beobachtungen Whites allerdings mehr Tragantschleim, als der Berechnung nach notwendig wäre.

### Aquae.

*Zur Darstellung des Bittermandelwassers* hat Birkenwald<sup>1</sup> einige Vorschläge gemacht, die dahin zusammenzufassen sind, daß zunächst auf möglichst feine Pulverung des Mandelpreßkuchens geachtet werden muß, daß letzterer ferner mit 10 T. destillierten Wassers anzusetzen und der Alkohol dem so erhaltenen Gemisch gleich zuzufügen ist. Will man gewöhnliches Wasser verwenden, wie es das Arzneibuch vorschreibt, so ist demselben Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion zuzusetzen, damit das etwa vorhandene oder sich noch bildende Ammoniak gebunden wird, denn diesem schreibt Verf. die Hauptschuld an dem häufigen Verderben des Bittermandelwassers zu. Es bildet mit dem Benzaldehyd ein in Wasser unlösliches Benzhydroamid. Dagegen ist die Wirkung des Lichtes und der Wärme auf das Bittermandelwasser in gefüllten und hermetisch geschlossenen Flaschen nach Verfs. Beobachtungen unbedeutend. Von anderer Seite<sup>2</sup> wurde empfohlen, bittere Mandeln, die durch Pressen vom fetten Öl befreit sind, möglichst fein zu pulvern, mit Wasser angerührt 6 Stunden stehen zu lassen und dann mit geringer Dampfspannung zu destillieren. Nachdem das vorgeschriebene Quantum 2250 g Destillat + 750 g Alkohol erhalten sind, werden 2 kg als erster und 1½ kg als zweiter Nachlauf aufgefangen. Durch Feststellung des Cyangehaltes und geeignete Mischung der Destillate unter Zusatz der erforderlichen Alkoholmenge erhält man 5—6 kg vorschriftsmäßiges Bittermandelwasser.

*Eine gute Ausbeute an Bittermandelwasser* ist nach Caesar & Loretz<sup>3</sup> nur unter Beobachtung folgender Punkte zu erhalten: 1. Die Destillation hat sofort nach Anrühren des Bittermandelpulvers mit Wasser aus unbedingt dicht schließenden Gefäßen bei guter Kühlung zuerst sehr langsam, später rasch zu geschehen. 2. Zur Herstellung des Mandelbreies ist destilliertes Wasser zu verwenden, oder falls Brunnenwasser mit Kalkgehalt verwendet wird, in demselben vor dem Mischen mit dem Pulver verdünnte Schwefelsäure bis zur deutlich sauren Reaktion zuzusetzen. Andernfalls bindet der Kalk Blausäure! 3. Falls Kupfergefäße zur Destillation verwendet werden, sind dieselben peinlichst von jedweder Kupferoxydschicht zu säubern, da sonst durch Bildung von Kupfercyanür die Ausbeute herabgedrückt wird. 4. Die Kühlung

1. Farmaz. Westnik 1905, 54.

2. Südd. Apoth.-Ztg 1905, No. 8.

3. Geschäftsber. Sept. 1905.

muß eine sehr sorgfältige sein und das Rohr aus dem Kühler bis auf den Boden der mit Spiritus beschickten Vorlegeflasche reichen. 5. Dem wässerigen Mandelbrei Spiritus zuzusetzen ist zwecklos.

Über das *Verhalten von Aqua Lauro-Cerasi oder Cyanwasserstoff zu einigen Alkaloiden*. Ein Zusatz von Aqu. Lauro-Cerasi zu Alkaloidlösungen ist, wie Barillé<sup>1</sup> durch mehrfache Versuche bewiesen hat, nicht zweckmäßig, da das Kirschchlorbeerwasser den fraglichen Alkaloiden gegenüber nicht indifferent ist. Doch ist es nicht die Blausäure allein, welche Trübungen in den Lösungen hervorruft, sondern wahrscheinlich auch der in dem Kirschchlorbeerwasser enthaltene Benzaldehyd, sowie ein noch nicht näher zu kennzeichnendes Zersetzungsprodukt des Wassers, welches in frischem Destillat nicht vorhanden ist. Diese Trübung läßt sich zur Unterscheidung von frischem und altem Kirschchlorbeerwasser heranziehen. Folgende in Wasser klar lösliche Salze gaben mit Kirschchlorbeerwasser mehr oder weniger starke Trübungen: Atropinsulfat, Cocainchlorhydrat, Eserinbromhydrat, -Salicylat und -Sulfat, Pilocarpin-nitrat, Spartein- und Strychninsulfat.

*Verfälschungen von Aqua florum Aurantii* durch das destillierte Wasser aus den Blättern und jungen Trieben von *Citrus Bigaradia Risso* sind nach B. Goutal<sup>2</sup> in Frankreich sehr häufig, da das Wasser der Blätter und Zweige natürlich billiger ist als das über Blüten destillierte. Verf. prüfte nebeneinander echtes Pomeranzenblütenwasser verschiedener Konzentration, reines Wasser aus Blättern und dann Gemische der beiden. Dabei zeigte es sich, daß die über Blätter u. s. w. destillierten Wasser immer einen bedeutend niedrigeren kryoskopischen Exponenten zeigten, als echte Wasser (0,035 zu 0,08—0,155) und daß sich hierauf sehr wohl die Unterscheidung der letzteren von Fälschungen und Gemischen gründen läßt.

*Über den Nachweis von Formaldehyd in Aqua Hamamelidis*; von W. A. Puckner<sup>3</sup>. Für die Bestimmung des Formaldehyds in Aqua Hamamelidis schreibt die rev. U. St. Pharmacopoeia folgendes vor: Setzt man 1 ccm Hamameliswasser zu 5 ccm Schwefelsäure, die ein wenig Salicylsäure gelöst enthält, so darf keine Rotfärbung auftreten. Verf. hat durch eine große Reihe von Untersuchungen gezeigt, daß bei sorgfältiger Ausführung der Methode 1 g Formaldehyd in 10000 ccm eines 15%igen Alkohols nachweisbar ist; jedoch fand er, daß bei Verwendung von zu viel Salicylsäure die Farbenreaktion bedeutend weniger scharf auftritt. Er schlägt daher für die offizielle Methode folgende Änderung vor: Setzt man 1 ccm Aqua Hamamelidis zu 5 ccm einer frisch bereiteten Lösung von 0,01 g Salicylsäure in 100 ccm Schwefelsäure, so darf beim Stehen keine Rotfärbung auftreten. (Abwesenheit von Formaldehyd.)

1. Journ. de Pharm. et Chim. 1905, XXI, No. 7; d. Pharm. Ztg. 1905, 368.  
 2. Journ. d. Pharm. v. Els.-Lothr. 1905, No. 6.  
 3. Amer. Journ. Pharm. 1905, 501.

## Capsulae.

*Über Gelatinekapseln;* von G. Wendt<sup>1</sup>. Verf. bemängelte Ungers Bezeichnung »Proteingelatine« als pleonastisch, bezeichnete dessen Reagensglasversuch, wobei er zwei Rizinuskapseln sich lösen ließ, als nicht beweiskräftig bei der Art der Ausführung und der Vernachlässigung des Glyceringehalts und des Alters der Kapseln und bestritt, daß Ungers »Proteingelatinekapseln« eine Verbesserung der medizinischen Kapseln seien. Ebenso wies er die von anderer Seite aufgestellte Behauptung zurück, daß sich maschinell hergestellte luftleere Kapseln besser hielten als mit der Hand hergestellte.

*Eiweiß-Gelatinekapseln;* von E. Unger<sup>2</sup>. Die in neuester Zeit für die Herstellung von Gelatinekapseln von der Firma G. Pohl, Schoenbaum-Danzig, benutzte Proteingelatine hat folgende Zusammensetzung: 71,25 % Eiweiß, 0,14 % Fett, 24,77 % Leimsubstanz, 3,84 % Mineralstoffe, davon 0,75 % Phosphorsäure. Nach Verf. haben sie vor den alten Gelatinekapseln den Vorzug, daß sie sich leichter lösen, daß weiter die Hülle nicht mehr als Ballast empfunden werde, sondern als Nahrungsmittel diene.

*Über die Anwendung von Maisin zur Umhüllung von Pillen sowie zur Herstellung von Kapseln, die sich erst im Darms lösen;* von Vaudin, Donard und Labbé<sup>3</sup>. Wird Maismehl, das man zuvor mittelst Benzols entfettet hat, mit siedendem Amylalkohol erschöpft, so geht ein Teil der Proteinstoffe des Mais in Lösung, während das Gluten ungelöst bleibt. Die in siedendem Amylalkohol lösliche, durch Benzol aus dieser Lösung fällbare albuminoide Substanz wurde von Donard und Labbé<sup>4</sup> »Maisin« genannt. Maisin bildet ein weißes, nicht hygroskopisches Pulver, das sich in Äthylalkohol und in anderen Alkoholen, sowie auch in Essigsäure löst; vom Magensaft wird es nur langsam angegriffen, während es sich im Pankreassaft viel leichter löst. Dieser Unterschied im Verhalten des Maisins gegen Magensaft und Pankreassaft läßt es als ein geeignetes Mittel zur Einhüllung von Arzneisubstanzen, sowie zur Herstellung von Kapseln erscheinen, die erst im Darm und nicht schon im Magen zur Wirkung kommen sollen. Es lassen sich mittelst Äthylalkohols 40%ige, mittelst Essigsäure sogar 50%ige Maisinlösungen herstellen. Diese Lösungen sind dickflüssig und eignen sich zum Überziehen von Pillen, ohne daß sie deren Volumen merkbar vergrößern. Dampft man die Maisinlösungen ein, so erhält man eine Masse, aus der sich Kapseln zur Aufnahme von ätherischen Ölen, Äther, wässerigen Lösungen u. dergl. herstellen lassen. Alkohole und alkoholische Lösungen kann man naturgemäß nicht in Maisinkapseln einschließen, da sie dieselben auflösen würden. Pillen, die mit Maisin überzogen sind,

1. Apoth.-Ztg. 1905, 882.  
l'Association des docteurs en pharmacie 1905, 197.

2. Ebenda 770.

3. Bull. de  
4. Dies. Bericht

1902, 579.



sowie Maisinkapseln halten sich sehr lange Zeit unverändert; sie werden weder durch Feuchtigkeit noch durch Wärme angegriffen. Unter der Einwirkung von Magensaft bei einer Temperatur von 38—39° wurden sie innerhalb 10 Stunden noch nicht zersetzt.

### Emplastra.

*Zur Darstellung von Emplastrum Lithargyri* wurde ein Verfahren<sup>1</sup> angegeben, das sich von dem des Arzneibuches im wesentlichen durch genaue Bemessung des Wasserzusatzes unterscheidet. Dagegen wurde von anderer Seite<sup>2</sup> die Bereitung im Dampfapparat, der mit gespannten Dämpfen geheizt wird, empfohlen; bei Anwendung vorschriftsmäßiger Bleiglätte und brauchbaren Olivenöls (die sog. Bariöle sind dem ol. olivar. commune des Arzneibuchs vorzuziehen) führt auch das offizielle Verfahren unschwer zu einem guten Präparat. Bei Benutzung eines Kippkessels läßt sich die Arbeit des Auswaschens sehr vereinfachen. R. Firbas<sup>3</sup> endlich empfahl folgende Arbeitsweise: Man erwärmt in einem tiefen Kupferkessel, der zur Hälfte gefüllt sein kann und dessen oberer Rand erweitert ist, das Fett oder die Fettmischung so lange, bis einige Tropfen zugesetzten heißen destillierten Wassers ein deutliches Prasseln erzeugen, nimmt nun vom Feuer weg und trägt das Lithargyrum, welches man im Trockenschrank erwärmt hat, noch warm durch ein Siebchen in das Fett ein. Erzeugen nun einige zugesetzte Wassertropfen kein Prasseln, so ist die Mischung zu abgekühlt und muß einige Augenblicke unter stetem Umrühren über Feuer erhalten werden. Sobald eine geringe Wassermenge das oben angeführte deutliche Prasseln wieder verursacht, wird der Kessel sofort vom Feuer entfernt und nun unter stetem tropfenweisen Zusatz von heißem destillierten Wasser die Verseifung ohne jede Anwendung von Feuer bewerkstelligt. Die geringe Wassermenge ist die Hauptsache bei der raschen Bereitung des Bleipflasters. Für eine Pflastermenge von 24 kg (2 Teile Fett, 1 Teil Bleiglätte) sind nur etwa 300—400 g Wasser erforderlich. Die Verseifung dieser Menge dauert, vom Eintragen der Bleiglätte an gerechnet, bei Beobachtung der angegebenen Einzelheiten höchstens 30 Minuten.

*Über Senfpapier und Senfsamen;* von Holz<sup>4</sup>. Verf. wies nach, daß gute Senfpapiere 11—12 Jahre aufbewahrt werden können, ohne daß der Senfölgelhalt unter die vom Arzneibuch gesteckte Grenze zurückginge. Die Forderung E. Dieterichs<sup>5</sup>, daß die auf einer Fläche von 100 qcm Senfpapier aufgetragene Menge Senfsamen mindestens 1,5 g betrage und das vom Papier abgeschabte Senfmehl mindestens 1% Senföl enthalte, kann zu Trugschlüssen führen; die Vorschrift des Arzneibuchs dagegen, wonach der Senfölgelhalt auf 100 qcm Fläche, nicht auf 100 g Senfmehl

1. Pharm. Ztg. 1904, 1118.  
d. Allg. österr. A.-V. 1905, 271.  
Bericht 1887, 456.

2. Ebenda 1905, 51.  
4. Apoth.-Ztg. 1905, 408.

3. Ztschr.  
5. Dies.

berechnet wird, genügt. — Bei der Bestimmung des Senfölgehalts im Senfpapier kann man die Abscheidung des Schwefelsilbers durch kräftiges Schütteln bewirken und kann dann sofort filtrieren und titrieren, ohne erst 24 Stunden stehen zu lassen; bei Senfsamen ist dagegen diese Frist innezuhalten. Holländischer Senf erwies sich als der beste, russischer als der schlechteste.

Für die Darstellung von Senfpapier machte Gerrard<sup>1</sup> folgende Vorschläge: Die von der Britischen Pharmakopöe vorgeschriebene Lösung von Kautschuk in gleichen Teilen Benzol und Schwefelkohlenstoff ist zu verwerfen und eine Lösung in reinem Benzol vorzuziehen. Den mit der Kautschuklösung aufgeschwemmten Senfsamen soll man bei größeren Mengen mit Hilfe der Pflasterstreichmaschinen auf einer endlosen Papierrolle verteilen, bei kleineren Mengen gibt man die Aufschwemmung des Senfsamens in eine flache Schale und zieht entsprechend zugeschnittenes Papier darüber hin. Als Aufschwemmung wird empfohlen: ein Teil einer Mischung aus gleichen Teilen schwarzem und weißem Senfpulver wird mit 4 Teilen Kautschuklösung (1 Teil Kautschuk und 40 Teile Benzol) gut gemischt. Das bestrichene Papier ist bei mäßiger Wärme schnell zu trocknen.

### Emulsiones.

*Emulgen (Raphael)* der Firma G. Hanning<sup>2</sup> in Hamburg hat nach Aufrecht folgende Zusammensetzung: Alkohol 9,43 g, Wasser 49,47 g, Glycerin 18,69 g, in Äther lösliche Stoffe 0,76 g, Stickstoffsubstanzen 4,96 g, Stärke 6,18 g, sonstige in Äther und Alkohol unlösliche Stoffe (Gummi-Schleim und ähnliche Substanzen) 10,00 g, Mineralstoffe 0,51 g. Die Asche reagiert alkalisch und besteht zum größten Teile aus Calciumphosphat und Alkalikarbonaten neben sehr geringen Mengen von Sulfaten und Eisenoxyd. Unter Zugrundelegung dieser Zahlen dürfte die Zusammensetzung des Emulgens wahrscheinlich annähernd folgende sein: Tragant 10, arab. Gummi 5, Kleber 5, Glycerin 20, Alkohol 10, Wasser 50.

### Extracta.

Über die Herstellung von dickflüssigen Extrakten ohne Eindampfen, sowie über die Extraktion unter Druck entstanden Controverse zwischen W. Bruns und J. Herzog<sup>3</sup>. Während ersterer die Anwendung von Druck für die Extraktion für förderlich erachtet, ist Herzog gegenteiliger Ansicht auf Grund der Ergebnisse seiner Untersuchungen. Bruns ist weiterhin der Meinung, daß auf die Innehaltung der richtigen Bedingungen beim Druckverfahren alles ankommt und Vorzüge des Verfahrens sind: Geringste Flüssigkeitsmengen bei völliger Erschöpfung der Substanz, Vermeidung aller

1. Pharm. Rundschau 1905, 20.

2. Pharm. Ztg. 1905, 283.

3. Pharm. Centralh. 1905, 543, 588, 659, 677, 845.

Verluste, kurze Arbeitszeit und blanke Auszüge, sowie die Möglichkeit, direkt aus der Substanz und ohne Eindampfen dickflüssige Extrakte zu erhalten.

Bei der Bestimmung der Alkaloide in *Extractum Belladonnae* und *Hyoscyani* nach dem D. A.-B. läuft man, wie K. Dieterich<sup>1</sup> in Erinnerung bringt, Gefahr, ungenaue Resultate zu erhalten, wenn man dem störenden Einfluß des Chlorophylls nicht Rechnung trägt. Ein Verfahren, welches sicherer den wahren Alkaloidgehalt erkennen läßt, ist das von Thoms<sup>2</sup> angegebene, welches zweckmäßig in seinen ersten Stadien wie folgt modifiziert wird: 2 g des chlorophyllhaltigen Extraktes löst man in Wasser, filtriert vom ungelösten Chlorophyll ab und wäscht das Chlorophyll so lange mit Wasser nach, bis das Ablaufende farblos ist. Die so erhaltene Extraktlösung wird mit Wasser auf 50 ccm aufgefüllt und weiter verfahren, wie es Thoms angegeben hat.

Über *galenische Präparate aus Capsicum annum;* von W. Gerrard<sup>3</sup>. Verf. hält 90%igen Weingeist für das beste Mittel, Fructus Capsici zu extrahieren. Mit diesem wurden durch Perkolation 1:10 26,4 % der angewendeten Droge an Extrakt gewonnen, während Äther, Benzin, Chloroform, Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff nur durchschnittlich 17,5 % Extrakt gaben und im Rückstand noch eine Menge wirksamer Bestandteile hinterließen. Die Ansicht, daß Äther für Capsicumfrüchte das beste Menstruum sei, muß danach aufgegeben werden. Für ein haltbares *Extractum fluidum Capsici*, welches nicht absetzt und alle wirksamen Bestandteile der Droge enthält, gab Verf. folgende Vorschrift: 100 T. gepulverter Droge werden mit 90%igem Weingeist durch Perkolation extrahiert. Das Perkolat ist durch Abdampfen auf 50 T. zu reduzieren, so daß je 1 T. des so erhaltenen Extraktes 2 T. Droge entspricht. Dasselbe soll beim weiteren Eindampfen nicht weniger als die Hälfte seines Gewichtes Trockenrückstand hinterlassen. Dieses sehr konzentrierte Extrakt eignet sich als Grundlage zur Darstellung der verschiedensten Capsicumpräparate; zu *Unguentum*, *Emplastrum* und *Gossypium capsici* gab Verf. Vorschriften.

Gegen die Entbitterung des *Extractum Cascarae sagradae* spricht eine Beobachtung Panchauds<sup>4</sup>, nach welcher die zur Bindung des Bitterstoffes herangezogene Magnesia auch Oxymethylanthrachinon festhält und damit eine in verdünntem Alkohol schwer lösliche Verbindung eingeht. Folgender Versuch beweist die Schädlichkeit der Magnesia: Schüttelt man eine wässrige Lösung von Emodin mit Magnesiaaufschwemmung, so erhält man ein fast farbloses Filtrat, d. h. Magnesiumoxyd bindet Emodin. Eine verdünnte alkalische Lösung von Emodin verhält sich fast ebenso.

*Extratum Eugeniae apiculatae*<sup>5</sup>, in Chile als *Arrayán* be-

1. Helfenb. Annalen 1905. 2. Apoth.-Ztg. 1908, 462. 8. d. Pharm.-Ztg. 1906, 705. 4. Schweiz. Wschr. f. Chem. u. Pharm. 1906, 518. 5. Revista Farmaceutica Chilena 1905, 311; d. Pharm. Centralh. 1906, 975.

zeichnet, zeigt stimulierende, balsamische und zusammenziehende Eigenschaften. Dargestellt wird es wie das Lomatiafluidextrakt (siehe dieses) und bildet dann eine grünrötliche Flüssigkeit von saurer Reaktion. Das spezifische Gewicht beträgt 1,043, Extrakt (bei 100° getrocknet) 27,84 %, Aschengehalt 1,44 %; 1 g = 52 Tropfen.

*Extractum Filicis.* Die Bestimmung des Gehaltes an Rohfilicin führen Caesar und Loretz<sup>1</sup> in folgender Weise aus: 5 g Filizextrakt werden in 30 g Äther in einer Arzneiflasche von 200 g Inhalt gelöst, der Lösung 100 g Ätzbarytlösung (3 %, hergestellt durch Anreiben von Baryta caustica mit Wasser und Filtrieren oder Absetzenlassen) zugesetzt, das Gemisch einige Minuten kräftig durchgeschüttelt, in einen Scheidetrichter gebracht und gleich nach dem blanken Absetzen der wässrigen Flüssigkeit von dieser 86 g (entsprechend 4 g Extrakt) in eine Arzneiflasche von 200 ccm Inhalt abgelassen, 2 g Salzsäure (25%ige) zugefügt und nacheinander mit 25—15—10 ccm Äther in der Weise ausgeschüttelt, daß nach jedesmaligem Ausschütteln und Absetzen die wässrige Flüssigkeit in die zuletzt verwendete Arzneiflasche abgelassen und die ätherische Flüssigkeit durch ein doppeltes glattes Filter in einen zuvor genau tarierten Erlenmeyer-Kolben von 200 ccm Inhalt filtriert wird. Von den ätherischen Auszügen wird der Äther abdestilliert (oder, falls man ihn nicht auffangen will, abgedunstet), der Rückstand bei 100° C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und nach halbstündigem Stehenlassen im Exsikkator gewogen. Die erhaltene Menge mit 25 multipliziert gibt den Prozentgehalt an Rohfilicin an.

Zu *Extractum fluidum Gentianae* gab Beringer<sup>2</sup> folgende Vorschrift: 1000 T. Enzianwurzelpulver werden mit 1000 T. Wasser von 60° C. angefeuchtet, 2 Stunden stehen gelassen und dann abgepreßt. Der etwa 250 ccm betragenden Preßflüssigkeit fügt man 250 ccm Alkohol zu und stellt beiseite. Der Preßrückstand wird mit 2000 T. 60° warmen Wassers gemischt und, wenn die Mischung erkaltet ist, wieder ausgepreßt. Diese Extraktion mit je 2000 T. warmen Wassers wird noch zweimal wiederholt. Die so gewonnenen Preßflüssigkeiten werden zu einem dicken Extrakt eingedampft, welches in der alkoholischen ersten Mischung zu lösen ist. Man läßt dann 3 Tage stehen, filtriert und ergänzt mit verdünntem Alkohol auf 1000 T.

Zur Bereitung von *Extractum Gentianae im Vakuum* bemerkte J. Lewis<sup>3</sup>, daß die Auszüge erst in gewöhnlicher Weise zur Sirupdicke eingedampft werden müssen, ehe sie zur weiteren Konzentration ins Vakuum gelangen. Dampft man dagegen die dünnen Auszüge direkt im Vakuum ein, so bildet sich bald eine gallertartige Masse mit einer guttaperchaartigen Haut, mit der nichts weiter anzufangen ist.

1. Caesar & Loretz, Halle, Geschäftsber. 1905, Sept. 2. Amer. Drugg. 1905, No. 12; d. Pharm. Ztg. 1905, 671. 3. Chem. and Drugg. 1904, No. 1801; d. Pharm. Ztg. 1905, 90.

*Die Darstellung von Hamamelisextrakt*, einer in neuerer Zeit bekanntlich auch in der Allopathie mehrfach angewendeten, in Amerika als Extract of Witch Hazel allgemein bekannten Zubereitung, erklärte J. Katz<sup>1</sup> an der Hand selbst ausgeführter Versuche. Es ergibt sich aus denselben, daß man am besten 100 T. der zerhackten frischen Pflanze, die in Deutschland aber schwer zu haben ist, mit 7,5 T. Alkohol 24 Stunden hinstellt und dann mit einem Wasserdampfstrom 47 T. Destillat abtreibt. Im Großbetrieb kann man aber noch mehr Destillat gewinnen, etwa 150 T. aus 100 T. frischem Material, da bis zu dieser Ausbeute das Destillat noch von sehr guter Beschaffenheit war.

*Die Prüfung des Extractum Hydrastis Canadensis* erscheint zur Zeit, wo die Hydrastiswurzel einen ziemlich hohen Preisstand erreicht hat, recht notwendig, was wieder einmal aus einer Zusammenstellung von J. Koning<sup>2</sup> hervorgeht, welcher acht verschiedene Extrakte des Handels untersuchte. Davon entsprachen bezüglich des Alkaloidgehaltes nur zwei etwa den Forderungen des D. A.-B. (2 %). Bei den übrigen schwankte derselbe zwischen 1,19 und 1,70 %. Daß der Extraktückstand für die Güte des Präparates nur eine bedingungsweise Gewähr bietet, zeigt der Umstand, daß das alkaloidärmste Extrakt noch immer 19,5 % Trockenrückstand zeigte gegen 23 % bei den etwa 2 % Alkaloiide enthaltenden Extrakten. Dazwischen lagen Zahlen von 14,9—25,5 % Trockenrückstand, letzterer allerdings von einem glycerinhaltigen amerikanischen Extrakt mit 1,35 % Alkaloiden gewonnen.

*Süßholz-Fluidextrakt*, dem Haltbarkeit und gute Wirkung nachgesagt wird, erhält man nach G. B. Beringer<sup>3</sup> auf folgende Weise: Man befeuchtet 1000 T. grobes Süßholzpulver mit etwa 700 T. einer Mischung aus 50 T. Ammoniakflüssigkeit und 950 T. Wasser, packt alles in einen Perkulator und gießt von dem ammoniakalischen Wasser noch soviel zu, daß eine dünne Flüssigkeitsschicht über dem Pulver steht. Wenn die Flüssigkeit abzutropfen beginnt, schließt man den unteren Hahn, deckt den Perkulator gut zu und läßt 48 Stunden stehen. Dann perkoliert man langsam, indem erst der Rest des Ammoniakwassers und zuletzt Wasser nachgegossen wird, bis die Droge erschöpft ist. Die ersten 500 ccm des Perkolats versetzt man mit 250 ccm Alkohol und stellt sie in gut verschlossenem Gefäße beiseite. Das übrige Perkolat wird zu einem dicken Extrakt eingedampft, in dem mit Spiritus gemischten ersten Perkolat gelöst, 3 Tage stehen gelassen, das Ganze filtriert und mit einer Mischung aus 1 T. Alkohol und 3 T. Wasser auf 100 ccm ergänzt.

*Extractum Liquiritiae fluidum*; von Gaston Pégurier<sup>4</sup>. Die Vorschrift der englischen Pharmakopöe zur Bereitung des Extractum Liquiritiae fluidum ist von der sonstigen Gepflogenheit, ein der-

1. Pharm. Ztg. 1905, 642.

2. Pharm. Weekbl. 1905, No. 42; d.

Pharm. Ztg. 1905, 919.

3. Amer. Drugg. 1905, No. 12; d. Pharm. Ztg.

1905, 671.

4. Bull. des sciences pharmacol. 1905, 211.

artiges Extrakt in dem Verhältnis herzustellen, daß 1 Teil desselben = 1 Teil der Droge entspricht, abgewichen. Die Vorschrift lautet: Radic. Liquirit. gross. modo pulv. 1000, Aquae destillatae 5000, Spirit. (90°) q. s. Man vermischt die Süßholzwurzel mit der Hälfte der vorgeschriebenen Wassermenge, läßt 24 Stunden stehen, preßt ab, mazeriert den Rückstand mit dem Rest des Wassers während 6 Stunden, preßt wieder ab, mischt die Kolaturen zusammen, erhitzt die Flüssigkeit auf 100°, koliert, dampft sie bis zum spezifischen Gewicht von 1,2 (erkaltet!) ein, fügt den vierten Teil des Gewichtes der eingedampften Flüssigkeit Weingeist zu, läßt 24 Stunden stehen und filtriert. Das Süßholzwurzel-Fluidextrakt ist namentlich als Geschmackskorrigens für Extractum Cascarae Sagradae und Hydrastis fluidum — zu gleichen Teilen bezw. bei letzterem zwei Teile auf ein Teil Hydrastisextrakt — zu empfehlen.

*Extractum Lomatiae obliquae fluidum* wird aus den Blättern der in Chile mit dem Namen *Radul* bezeichneten Pflanze nach folgender Vorschrift bereitet: Radalblätterpulver 100 g, 95%igen Weingeist 15 g, destilliertes Wasser 30 g, Glycerin 5 g. Der Auszug wird mit 70%igem Alkohol perkoliert, bis 80% gewonnen sind, die weiter erhaltenen Anteile werden auf 20% eingedampft. Die sirupartige Flüssigkeit von gründunkelrötlicher Farbe, zusammenziehendem Geschmacke und eigenartigem Geruche zeigt das spezifische Gewicht 1,024, Extrakt (bei 100° getrocknet) 27,20%, Aschegehalt 1,05%; 1 g sind = 53 Tropfen<sup>1</sup>.

Zu *Malzextrakt mit Calciumhypophosphit* gab Hornsby<sup>2</sup> folgende Vorschrift: Das Calciumhypophosphit wird zu feinem Pulver gerieben, in 10 Teilen kaltem destillierten Wasser gelöst, filtriert und 2 Teile Glycerin zugefügt. Diese Mischung gibt mit Malzextrakt gemischt keine Bodensätze.

*Fleischextrakt aus der Rinde von Rhizophora manglea L.* wurde von Duque und A. Moreno<sup>3</sup> gegen Lepra empfohlen.

Über kristallinische Ausscheidungen in *Extractum Secalis cornuti fluidum*; von F. H. Alcock<sup>4</sup>. Bei der Untersuchung eines Bodensatzes, der sich in reichlicher Menge aus einem Fluidextrakt von Mutterkorn abgeschieden hatte, fand Verf. Kristalle von Tripelphosphat — Ammonium — Magnesiumphosphat. Die Versuche zur Aufklärung der Bildung des Tripelphosphats in dem Extrakt führten nicht zum Ziele.

*Kupferhaltiges Extractum Secalis cornuti*<sup>5</sup> soll im Handel wieder häufiger vorkommen. Will man die etwas umständliche Arzneibuchprobe umgehen, so braucht man nur 1 g des Extrakts in 10 cm Wasser aufzulösen, einige Tropfen verdünnter Salzsäure zuzufügen und einen blanken Eisenstab einzustellen, auf dem sich das Kupfer bald metallisch niederschlägt.

1. Revista Farmaceutica Chilena 1905, 809; d. pharm. Centralh. 1905, 975.

2. Pharm. Journ. 1905, 258; d. Pharm. Centralh. 1905, 941.

3. Sem. medicinale 1905, 479.

4. Pharm. Journ. 1905, 748.

5. Pharm. Weekbl. 1905, No. 49; d. Pharm. Ztg. 1905. 1095.

*Zur Prüfung von Extractum Strychni siccum* empfiehlt H. Lenton<sup>1</sup> folgendes Verfahren: Man gibt in einen trockenen Scheidetrichter je 10 ccm Chloroform und Äther (0,720), dann 2 g Extraktpulver, darauf 5 ccm 90%igen Weingeist und 3 ccm 28%ige Ammoniakflüssigkeit und schüttelt gut durch. Dann fügt man 5 ccm Wasser zu und schüttelt kräftig 1 Minute lang. Man läßt nun die Schichten sich trennen und zieht die Ätherchloroformschicht in einen anderen Scheidetrichter ab, worin mit 5 ccm Ammonkarbonatlösung (1:10) gut geschüttelt wird. Man trennt die Schichten wieder und wiederholt die Ausschüttelung mit 5 ccm Ammonkarbonatlösung, füllt die so gewaschene Chloroformätherschicht in einen anderen Scheidetrichter und stellt die Waschlösungen beiseite. Nun wird die alkalische Mutterlauge mit je 10 ccm Äther und Chloroform ausgeschüttelt: die Schichten werden getrennt und die Chloroformätherschicht mit den reservierten Waschlösungen gewaschen. Schließlich ist die Extraktion und Waschung ein drittes Mal zu wiederholen. Darauf werden die Ätherchloroformlösungen gemischt und aus ihnen mit Salzsäure oder auf andere Art die Alkaloide extrahiert, um sie gravimetrisch oder titrimetrisch zu bestimmen.

### Infusa.

*Haltbare Infusa und Decorta* kann man nach vergleichenden Versuchen von A. Currie<sup>2</sup> nur durch zweckmäßige Sterilisation herstellen. Man füllt das frische, filtrierte Infusum u. s. w. in Flaschen zu etwa 250 ccm, welche vorher sehr gut mit einem Gemisch aus einem Teil Salpetersäure und drei Teilen Schwefelsäure gereinigt und mit Wasser nachgespült worden sind. Dann verschließt man die Flaschen mit Watte und bedeckt sie mit einer Kappe. Die so vorgerichteten Flaschen werden nun in einem Dampftopf eine Viertelstunde lang auf 100° C. erhitzt und diese Erhitzung nach 24 Stunden wiederholt. Der Inhalt ist dann monatelang unverändert haltbar. Es empfiehlt sich aber nicht, konzentrierte Infusa in dieser Weise zu konservieren, sondern die Aufgüsse nur in der üblichen Konzentration herzustellen, da die mehrfach konzentrierten Infusa nach Geruch und Geschmack von den frischbereiteten abweichen, sobald sie entsprechend verdünnt werden. Will man einer Vorratsflasche etwas entnehmen, so entfernt man einfach den Wattepfropfen, gießt aus, sterilisiert die Watte, indem man sie durch eine Spiritusflamme zieht, und verschließt das Glas von neuem.

*Infusa*; von A. Wolff<sup>3</sup>. Infusum Digitalis muß der Schwerlöslichkeit der Digitalisglykoside wegen heiß koliert und ausgepreßt, sowie mit einer Signatur »Vor dem Gebrauche umzuschütteln!« versehen werden; dagegen ist decoctum Condurango kalt zu kolieren.

1. Pharm. Journ. 1905, 864.  
1905, 368.

2. Ebenda No. 1817; d. Pharm. Ztg.  
3. Apoth.-Ztg. 1905, 56.

da das als Condurangin bezeichnete Glykosidgemisch sich beim Kochen aus wässriger Lösung abscheidet. Dococtum Chinae muß nach dem Verf., selbst wenn es ohne Salzsäurezusatz verordnet ist, lege artis mit Salzsäure q. s. (einige Tropfen) infundiert werden. Demgegenüber hielt die Redaktion der Apoth.-Ztg. den Apotheker nicht für berechtigt, jedes Chinadekokt mit Salzsäure zu bereiten, und auch ein Infusum Digitalis sei genau nach Vorschrift des D. A.-B. IV zu behandeln und erst nach dem Erkalten durchzusehen.

Die Unsicherheit konzentrierter Infusa und Decocta des Handels hat H. Deane<sup>1</sup> durch eine Tabelle dargetan, in welcher die Schwankungen solcher Präparate im spezifischen Gewicht und Extraktgehalt an zahlreichen Beispielen gezeigt werden. Es geht aus Verfs. Untersuchungen hervor, daß die Drogen bei der Darstellung solcher konzentrierter Präparate vielfach nicht genügend ausgezogen werden und daß auch sonst Abweichungen im Gehalt solcher Konzentrata vorkommen, die durch die Verschiedenheit der verarbeiteten Drogen allein nicht zu erklären sind.

### Linimenta.

Für die Bereitung von Jod-Opodeldoc ist es nach Wright<sup>2</sup> von Wichtigkeit, daß man eine gute harte Seife verwendet, das beim Lösen der Seifen verdunstende Wasser ersetzt und das Rühren der Mischung nur solange fortsetzt, bis eine Masse von Rahmkonsistenz entstanden ist, da man durch längeres Rühren eine schaumige Masse erhält. J. F. Brown gab folgende Vorschrift: Feingeschabte harte Seife 46,5 g, Jodkalium 46,5 g, Wasser 295,0 ccm, Glycerin 28,5 ccm, Citronenöl 3,5 ccm.

### Liquores.

Zur Darstellung einer haltbaren Eisenalbuminatlösung; von C. E. Carlson<sup>3</sup>. Nach folgender Vorschrift erhält man, wie Verf. fand, eine Lösung von unbegrenzter Haltbarkeit: Trocken Eiweiß 35—40 g (Sieb No. 4) werden in 1500 g kaltem Wasser aufgelöst. Nach dem Absetzen wird filtriert. Die klare Lösung wird mit 10 ccm Normal-Natronlauge gemischt, plötzlich in eine Mischung aus 120 g Eisenoxychloridlösung und 1500 g Wasser gegossen und umgerührt. Der entstandene Niederschlag wird unter Umrühren mit Wasser gemischt und nach dem Absetzen und Abgießen mit Wasser soweit ausgewaschen, bis die überstehende Flüssigkeit mit Silbernitrat nur noch schwach opalisiert. Der Niederschlag wird auf einem wollenen Tuche gesammelt und nach dem Abtropfen (bis etwa 750 g übrig bleiben) in eine Porzellanschale übergeführt

1. Pharm. Journ. 1905, 1813; d. Pharm. Ztg. 1905, 269.  
Journ. 1905, 182, 183; d. Pharm. Centralh. 1905, 911.

2. Pharm.  
3. Pharm. Centralh. 1905, 43.



und mit 10 ccm Normal-Natronlauge gemischt. Der Niederschlag löst sich fast augenblicklich. Die mit Natronlauge hergestellte klare Auflösung darf beim Erhitzen im Wasserbade während mehrerer Minuten nicht gelatinieren. Nach dem Abkühlen fügt man 150 g Weingeist, 100 g Zimtwasser, 2 g aromatische Tinktur und soviel Wasser hinzu, daß das Gesamtgewicht 1000 g beträgt. Werden die Lösungen langsam in dünnem Strahle gemischt, so erhält oft man eine gelatinierende Flüssigkeit; werden sie bei 50° nur langsam gemischt, so erhält man nach der Erhitzung mit Natronlauge eine vollständige Gallerte. Fügt man zu der mit Natronlauge bereiteten klaren Lösung, die kein Erhitzen verträgt, bald die Zusätze (Wasser, Weingeist etc.), so kann dieses das Gelatinieren verzögern, aber nie verhindern. Die Eiweißlösung muß filtriert werden.

*Zur Darstellung einer haltbaren Eisenalbuminatlösung;* von E. Beuttner<sup>1</sup>. In Anlehnung an die Vorschrift der Pharm. Helv. III und den Vorschlag von C. E. Carlson empfiehlt Verf. folgendes Verfahren zur Darstellung eines haltbaren Ferrum albuminum solutum: 220 Teile frisches Eiweiß werden in 2000 Teilen Wasser gelöst. Die Lösung wird auf einmal zu einer Mischung von 120 Teilen Eisenoxychloridlösung gegossen und die Flüssigkeit hierauf durch vorsichtigen Zusatz von hundertfach verdünnter Natronlauge genau neutralisiert. Den entstandenen Niederschlag wäscht man nach dem Absetzen und Abgießen der überstehenden Flüssigkeit durch wiederholtes Mischen mit Wasser und Absetzenlassen so weit aus, daß das Waschwasser, mit Salpetersäure angesäuert, durch Silbernitrat nur noch schwach opalisierend getrübt wird. Den nach dem möglichst vollständigen Abgießen der Flüssigkeit auf einem leinenen Tuche gesammelten Niederschlag läßt man abtropfen, bringt ihn hierauf in eine Flasche und löst ihn in 3 Teilen Natronlauge. Dieser Lösung setzt man eine Mischung von 2 Teilen aromatischer Tinktur, 100 Teilen Zimtwasser, 150 Teilen Weingeist und so viel Wasser zu, bis das Gesamtgewicht 1000 Teile beträgt.

*Vorschriften zu Liquor ferri peptonati, Liquor ferri manganati peptonati, Liquor ferri albuminati, Liquor ferri oxydati saccharati neutralis, Liquor aluminii acetici*, bei deren Darstellung der vom Verf. angegebene Druckapparat<sup>2</sup> zur Anwendung kommt, teilte W. Bruns<sup>3</sup> mit.

## Olea.

*Oleum Hydrargyri cinereum.* Von verschiedenen Vorschriften zur Bereitung des »Huile grise« hält Jeanseline<sup>4</sup> die folgende, von Lafay angegebene für die beste: Hydrargyri puri 40, Lanolini anhydrici sterilisat 12, Vaselini albi sterilisat 12, Olei Vaselini sterilisati 35. Eine Sterilisierung der Mischung nach der Fertig-

1. Schw. Wechschr. f. Chem. u. Pharm. 1905, 309.

2. Pharm. Ztg. 1905, 411.

3. Pharm. Ztg. 1905, 411.

4. Bull. de Soc. royale de Pharm. de Bruxelles 1905, 46.

stellung ist nicht notwendig, hingegen muß das Quecksilber gereinigt sein, die einzelnen Ingredienzien müssen vorher sterilisiert werden. Zur Bereitung der Mischung brennt man zunächst die Reibschale und das Pistill mit Weingeist ab (hierbei wird bemerkt, daß eine vollkommene Sterilisierung dadurch nicht erreicht wird), bringt das vorher filtrierte und sterilisierte Lanolin, dann das Quecksilber in die Reibschale, reibt bis zur völligen Extinktion des Quecksilbers, fügt das Vaseline und nach eingetretener Vermischung das Vaselineöl hinzu. Das fertige Öl soll in kleinen Flacons von 2 ccm Inhalt aufbewahrt werden. Vor dem Gebrauch ist es gelind zu erwärmen und einige Minuten lang zu schütteln. Die Injektionen sollen gut vertragen werden und nicht schmerzhaft sein.

*Darstellung von Oleum Hyoscyami*; von W. Kuntz<sup>1</sup>. Verf. gelangte bei der Bearbeitung der Preisaufgabe der Meurerstiftung für 1904/5 zu folgender Vorschrift, nach der, wie aus seinen Versuchen hervorgeht, das Kraut völlig erschöpft wird: 1 Teil grob gepulvertes Bilsenkraut wird mit 3 Teilen Weingeist, dem 2% Ammoniakflüssigkeit zugesetzt sind, 24 Stunden lang bei 15–20° in einer gut bedeckten Schale unter häufigem Umrühren ausgezogen. Nach dieser Zeit wägt man 6 Teile Olivenöl darauf, digeriert unter häufigem Umrühren auf dem Dampfbade 10–12 Stunden lang, wobei Spiritus und Ammoniak sich vollkommen verflüchtigen, und preßt dann aus. Den Preßrückstand behandelt man noch einmal in der angegebenen Weise mit 4 Teilen Olivenöl, vereinigt die beiden öligen Auszüge und filtriert. Die Ausbeute an dunklem, bräunlich grün gefärbtem, stark narkotisch riechendem Öl betrug 92 Teile, entsprechend rund 66%. Für die Bestimmung des Alkaloidgehaltes gab Verf. folgende Vorschrift: 100 g Öl. Hyosc. werden mit 50 g Äther versetzt, dann nacheinander mit 30 g, 20 g und 10 g salzsaurem Wasser ausgeschüttelt. Die vereinigten Ausschüttelungen werden filtriert, mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und nun die freigewordenen Alkaloide mit 30, 20 und 10 g Äther ausgezogen. Die vereinigten Auszüge werden nach dem Abdestillieren des Äthers entweder gewogen oder zur titrimetrischen Bestimmung in etwas absolutem Alkohol gelöst und mit  $\frac{1}{100}$  N-Salzsäure titriert.

*Die Darstellung des Bilsenkrautöles* suchte Rathge<sup>2</sup> dadurch zu verbessern, daß er die Extraktion des Bilsenkrautes mit Alkohol und Öl unter Zusatz von Stearinsäure vornahm, indem er von der experimentell gefundenen Tatsache ausging, daß die Alkaloidstearate in Öl leicht löslich sind. Der Alkaloidgehalt des fertigen Öles wurde in der Weise festgestellt, daß 50 g Bilsenkrautöl, mit der gleichen Menge Äther vermischt, dreimal mit je 100 g einer 1%igen Salzsäure ausgeschüttelt wurden. Die sauren Ausschüttelungen wurden mit Natronlauge alkalisch gemacht, mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, die Ausschüttelungen wiederum mit

1. Apoth.-Ztg. 1906, 857.  
1906, 192.

2. Journ. der Pharm. v. Elsaß-Lothringen

$\frac{1}{100}$ -N-Salzsäure ausgeschüttelt, und die überschüssige  $\frac{1}{100}$ -N-Salzsäure mit  $\frac{1}{100}$ -Natronlauge und Jodeosin zurückgemessen. Es ergab sich, daß die Verwendung von Stearinsäure nicht geeignet ist, ein an Alkaloid wesentlich reicheres Öl zu liefern und zwar offenbar deshalb, weil die Stearinsäure nicht im stande ist, eine in der Droge vorhandene Verbindung der Alkaloide völlig zu zerlegen.

*Bestimmung des Kampfers im Kampferöl*; von John Lothian<sup>1</sup>. Verf. stellt fest, daß schon bei der Temperatur des Wasserbades innerhalb einer Stunde der gesamte Kampfer aus dem Öl ausgetrieben werden kann, wenn man das Öl in einer flachen Schale auf das Wasserbad setzt. Eine Veränderung des Olivenöls soll hierbei nicht eintreten. Wie durch den so herbeigeführten Gewichtsverlust, läßt sich der Kampfer im Kampferöl auch leicht polarimetrisch bestimmen.

*Über ölige Schwefellösungen*; von C. Stich<sup>2</sup>. Verf. teilte eine Bereitungsweise von Schwefellanolinlösung mit, für die den Komponenten entsprechend die Bezeichnungen *Sulfolan*, *Thiolan*, *Ungt. sulfurat. mite* sich eingebürgert haben: Lanolin. anhydric. wird mit 3 % Sulfur praecip. unter beständigem Umrühren mehrere Stunden auf ca. 150° erhitzt und dann im Heißwassertrichter filtriert. Diese Lösung kann je nach Zweck mit flüssigem Paraffin oder Ölen auf Salbenkonsistenz gebracht, oder es können damit cremearartige Gemische in bekannter Weise bereitet werden.

### Pilulae et Tablettae.

*Dragierte Pilulae aloeticas ferratae*<sup>3</sup>. Die *Pilulae aloeticas ferratae* des Handels stellt man neuerdings z. T. in derselben Weise her, wie überzuckerte Pillen und Dragees. Als Grundlage nimmt man Streukügelchen, wie sie für homöopathische Zwecke Verwendung finden. Um diese herum wird Schicht um Schicht des pulverförmigen Gemisches von Aloë und Ferrosulfat gelegt, wahrscheinlich mit Hilfe geringer Mengen von Feuchtigkeit und unter Erwärmen in den Schwenkkesseln, wie sie die Konditoreien beim Überzuckern von Pillen verwenden. Man sieht auf dem Querschnitte solcher Pillen einen weißen Punkt (das Streukügelchen) und dann deutlich, schon mit bloßem Auge, konzentrische Schichten. Die äußerste, zuletzt angebrachte Schicht wird wohl in etwas anderer Weise behandelt, vielleicht unter Anwendung von mehr Feuchtigkeit oder auch von Spiritus oder dergl., weil sie ein dunkleres Aussehen zeigt. In einem anderen Fabrikat wurden sogar statt der Streukügelchen kleine runde Samen (vielleicht Rüben) als Kern angetroffen. Diese Samen haben eine braune, zierlich mit kurzen stacheligen Haaren besetzte Schale und gelb gefärbte Samenlappen, die stark fetthaltig sind. Gegen die Verwendung der Streukügelchen ist wohl nichts einzuwenden, aber die Aloë-

1. Pharm. Journ. 1905, 582.  
8. Pharm. Centralh. 1905, 384.

2. Pharm. Ztg. 1905, 400.

pillen mit einem Samenkern als Mittelpunkt dürften zu beanstanden sein.

*Bei der Herstellung von Kreosotalpillen*, die mit Süßholzpulver und -saft zu bereiten waren, wurde von einem Anonymus<sup>1</sup> die Beobachtung gemacht, daß bei Verwendung von Glycerin als Bindemittel die etwas krümlige Pillenmasse während des Durcharbeitens einen stark empyreumatischen, etwa an Holzessig erinnernden Geruch annahm, der sich innerhalb 24 Stunden von den Fingern nicht entfernen ließ. Die Pillenmasse schwitzte einen ölartigen, brennbaren Körper aus, während ihre Konsistenz zunehmend schlechter wurde. Weitere Versuche ergaben, daß sich das Kreosotal mit angefeuchtetem Pulver von rohem Süßholssaft zersetzte. Gleichzeitig bemerkte Verf., daß man bei der Bereitung von Kreosotal- und Kreosotpillen das Kreosotal bzw. Kreosot mit der entsprechenden Menge Glycerin zunächst emulgieren und alsdann das Süßholzpulver zufügen solle. Man erhalte auf diese Weise eine gleichmäßige Pillenmasse, während beim Arbeiten nach den Vorschriften des Arzneibuches die ölartigen Tropfen des Kreosots bzw. Kreosotals die Süßholzwurzelteilchen umhüllen und dem gleichmäßigen Eindringen des Glycerins einen gewissen Widerstand entgegensetzen.

*Die Notwendigkeit der Prüfung käuflicher Tabletten* wurde durch Thomann<sup>2</sup> an einigen Beispielen dargetan. Tabletten mit einem deklarierten Gehalt von 0,25 g Natr. salicylicum- enthielten bis zu 15% Talkum und entsprechend weniger Natriumsalicylat. Morphinumtabletten zeigten große Schwankungen im Morphingehalt und waren nicht, wie angegeben, mit Milchsucker, sondern mit Rohrzucker hergestellt u. s. w. Auf Grund dieser Resultate warnte Verf. davor, sich bei den komprimierten Tabletten durch schöne und gefällige Form über alles andere hinwegtäuschen zu lassen.

*Über den Sublimatgehalt der Kalomeltabletten* berichteten R. Vive und Th. Budde<sup>3</sup>. Verff. stellten fest, daß infolge eines geringen Stickstoffgehaltes der bei der Fabrikation der Kalomeltabletten verwendeten Stärke ein geringer Sublimatgehalt durch Ausziehen mit Wasser nicht nachgewiesen werden konnte, jedenfalls, weil die Eiweißstoffe der Stärke mit dem Sublimat unlösliches Quecksilberalbuminat bildeten. Beim Ausziehen mit 0,5—1% iger wässriger Kochsalzlösung konnte vorhandenes Quecksilberchlorid im wässrigen Auszuge leicht nachgewiesen werden. Eine Zersetzung des Kalomels durch die Kochsalzlösung findet, wie durch Versuche nachgewiesen wurde, nicht statt. Bei der Prüfung von Kalomeltabletten verschiedener Jahrgänge (1898—1902) fanden Verff. nur ganz minimale Mengen von Quecksilberchlorid in den Tabletten. Auch enthielten nicht die ältesten Jahrgänge die größten Mengen Quecksilberchlorid. Die größte Menge, welche gefunden wurde, betrug ungefähr 0,00005 g für eine Tablette, eine Menge, wie sie die Handelssorten des Kalomels enthalten können.

1. Pharm. Ztg. 1905, 92. 2. Schweiz. Wschr. f. Chem. u. Pharm. 1905, 315. 3. d. Apoth.-Ztg. 1905, 406.

*Herstellung von Kolagranules und anderen granulierten Arzneimitteln*; von Gemayel<sup>1</sup>. In einer emaillierten Schale erwärmt man 75 Teile glyzerinfreies Kolaextrakt mit wenig Weingeist von 60 % bis zur völligen Verflüssigung, bringt es dann in einen Mörser und spült die Schale zweimal mit wenig warmem Weingeist nach. Nun mischt man 1000 Teile fein gepulverten Zucker rasch, aber in kleinen Portionen hinzu, sodaß man eine völlig homogene Masse erhält, die durch ein mittleres Drahtsieb zu schlagen ist. Das Präparat wird dann in dünner Schicht (2—3 cm) auf Papier im Trockenschranke bei 60° getrocknet, abermals durch das Sieb geschlagen, dann völlig ausgetrocknet und nach dem Erkalten zum dritten Male gesiebt. Es ist in wohl verschlossenen Glasgefäßen aufzubewahren. In gleicher Weise lassen sich Granules mit Coca-, China-, Colombo-, Condurango- und anderen Extrakten herstellen. Glycerophosphate und andere Salze lassen sich in ähnlicher Weise zu Granules mit Zucker verarbeiten, nur muß man die Salze in Wasser (statt des Weingeistes) gelöst oder suspendiert direkt im Mörser mit dem Zucker verreiben. Durch Vereinigung beider Methoden lassen sich granuliert Mischungen von Extrakten und Salzen der verschiedensten Art herstellen, z. B. granuliert China-Kola-Glycerophosphate.

*Plenulae Blandii*; von P. Meißner<sup>2</sup>. Die Plenulae Blandii bestehen aus Ferr. sulf. sicc. 9,0, Natr. carbon. sicc. 7,5, die mit wasserfreiem Oleum Jecor. Aselli verrieben und auf maschinell Wege so in Gelatine kapseln gefüllt werden, daß keine Luftblase in den Kapseln zurückbleibt. Dadurch halten sich die Kapseln; eine Verätzung der Magenschleimhaut kann nicht entstehen. Jede Plenula enthält die doppelte Menge an Eisen wie eine gewöhnliche Blandsche Pille. Kinder bis zu 3 Jahren erhalten dreimal täglich eine Plenula, Erwachsene dreimal täglich 2—3 Stück.

### Sapones.

*Untersuchung von Seifen auf Grund ihres Leitungsvermögens*; von H. Behrens<sup>3</sup>. Je größer die Leitfähigkeit einer Seife in wässriger Lösung ist, um so mehr freies Alkali enthält sie; geringe Leitfähigkeit ist ein Beweis für Neutralität, d. h. Güte der Seife.

*Verfahren zur Darstellung antiseptischer Seifen*. D. R.-P. 157337. Deutsche Gold- & Silberscheide-Anstalt, Frankfurt a. M.<sup>4</sup> Seifen beliebiger Zusammensetzung werden mit Zinkperoxyd versetzt. Das Zinkperoxyd hat auffallenderweise die Eigenschaft, durch das in den Seifen enthaltene Wasser nicht zersetzt zu werden. Da es außerdem keine ätzenden Eigenschaften besitzt, auch bei der endgültigen Zersetzung durch das Waschwasser keine Ätzwirkungen zeigt, eignet es sich wesentlich besser als das Natriumperoxyd zur antiseptischen Anwendung. Eine derartige Seife wird

1. Journ. Pharm. et Chim. 1905, 192.  
1905, 344.

3. Pharm. Ztg. 1905, 880.

2. Dtsch. med. Wochschr.  
4. Pharm. Centralh. 1905, 835.

hergestellt, indem man 50 kg gewöhnliche Haushaltungsseife im Dampfbade schmilzt und unter Umrühren 20 kg noch feuchtes, 50 %ig. Zinkperoxyd einträgt.

*Herstellung nicht ätzender, antiseptisch und bleichend wirkender Seifen.* Natrium- oder Ammoniumperborat oder Natriumperkarbonat wird mit Seife zusammengebracht. Das Produkt hat antiseptische und bleichende Eigenschaften, die es dem Freiwerden wirksamen Sauerstoffes beim Gebrauch verdankt. Die Salze werden als Pulver zugefügt oder sie werden erst in glyzerinfreie Fette, wie Lanolin, Vaseline u. a., eingetragen. Engl. Patent 22580. H. Geißler und H. Bauer, Stuttgart<sup>1</sup>.

*Herstellung leicht resorbierbarer, medikamentöser Salbenseifen.* An Stelle der Salicylsäure, wie beim Hauptpatente 154548, können in den ebenso behandelten Seifenkörper andere medikamentöse Stoffe eingeführt werden, welche bei Gegenwart von Wasser auf die Seife zersetzend wirken. Solche Stoffe sind z. B. Sublimat, Benzoëssäure, Zimtsäure, Chinasäure, Halogene und dergl. D. R.-P. 157385; Zus. z. Pat. 154548. Dr. R. Reiß, Charlottenburg<sup>2</sup>.

*Foenum graecum-Seife*<sup>3</sup>. Durch Beimischung von Foenum graecum-Extrakt zu einer vollkommen neutralen Kernseife kann man eine sehr hautkräftigende Seife herstellen: 50 kg Foenum graecum werden mit 50 kg absolutem Alkohol 8 Tage an einem warmen Orte stehen gelassen und dann in einem Destillierapparat destilliert. Der hierbei gewonnene Extrakt wird filtriert und je 5 kg desselben einer Menge von 50 kg neutraler Kernseife beige-mischt. Die Kernseife wird vorerst gehobelt, auf einer Broyeuse mit 4 Mahlgängen gemahlen und dem gemahlenen Brei der Extrakt von Foenum graecum beigegeben, worauf noch zur innigen Vermengung das Mahlen 5–6 mal wiederholt wird. Auf einer Ballmaschine (Bondineuse) werden diese Seifenspäne wieder zusammengepreßt und hierauf die fertige Seife geschnitten und gepreßt.

*Theodor Hahns flüssige Formalinseife*<sup>4</sup> kommt mit 10 und 25% Formalinzusatz in den Handel. Sie ist eine fast klare, grün-gelbe Flüssigkeit mit kräftigem, aber nicht unangenehmem Wohlgeruch, der den stechenden Formaldehydgeruch nicht ganz verdeckt. Dieser ist jedoch nicht so unangenehm, wie der einer wässerigen Formalinlösung. Die Seife mischt sich in jedem Verhältnis klar mit Wasser und die Mischung bleibt auch bei längerem Stehen klar. Nach K. Kokubo<sup>5</sup> übertrifft diese Seife an bakterientöten-der Kraft Karbolsäure, sowie altes und neues Septoform.

*Naphtenseife* empfiehlt A. P. Lidow<sup>6</sup> als Desinfektionsmittel, weil in Rußland Karbolsäure wenig hergestellt und daher aus dem Auslande bezogen werden muß. Nach den Untersuchungen Chlopins werden Choleravibrien und Staphylokokken bereits

1. Chem.-Ztg. 1905, 202.

2. Apoth.-Ztg. 1905, 8.

3. Pharm.

Ztg. 1905, 814.

4. Pharm. Centralh. 1905, 859.

5. Centralbl. f.

Bakteriol. 33, 568.

6. Chem.-Ztg. 1905, Rep. 349.

von recht verdünnten Emulsionen der Naphtensäuren getötet, *Bacterium coli commune* und Typhusbazillen dagegen erst von einer 10%ig. Emulsion in 30 Stunden. Die Naphtensäuren und Phenole sind in der Naphta verschiedener Fundorte Rußlands in Mengen von 0,83—1,3 % enthalten, lassen sich mit Ätznatron und Soda leicht verseifen, geben aber keine feste Seife, sondern bedürfen eines Zusatzes von Fett oder Kokosöl. Es sollen daher fertiger Seife 1—5 % freie Naphtensäuren zugesetzt werden. Für besondere Zwecke kann auch eine dicke Emulsion von flüssiger Kaliseife mit freien Naphtensäuren hergestellt werden.

*Sapalbin* ist nach H. Mann<sup>1</sup> ein von L. Sarason erfundenes Eiweißpräparat, das sich als Verbesserungsmittel für Toiletteseifen sehr bewährt hat. Es wirkt stark schaubildend, macht die Haut glatt und verhütet das Aufspringen. Es bindet überschüssiges Alkali, sodaß die Seifen sicher neutral werden, und läßt die Parfüms deutlicher hervortreten. Das Sapalbin bindet Wasser, sodaß es mit Vorteil bei pilierfähigen Grundseifen angewendet werden kann, die mehr als 15—16 % Wasser enthalten. Es läßt sich auf trockenem oder feuchtem Wege bequem mit der Seife verarbeiten; der Zusatz beträgt 5—10 %. Da das Sapalbin den Seifen eine Tönung gibt, kann es für rein weiße Seifen nicht verwendet werden. Es ist besonders für die Darstellung von Rasier-, Teint-, Mandelkleie-, überfetteten und parfümierten Toiletteseifen zu empfehlen.

*Sapol*, eine von der Firma Arthur Wolff jr. in Breslau in den Handel gebrachte, nach einem patentierten Verfahren von R. Falck hergestellte Seife zur intensiven Reinigung und Desinfektion der Hände für ärztliche Zwecke, besteht aus etwa 15 % neutraler Natronseife, 15 % Wasser und 70 % rektifiziertem Alkohol und wird in praktischen größeren Blechbüchsen zu 24 Stück verpackt<sup>2</sup>.

*Zahnseife*; von P. van der Wielen<sup>3</sup>. Verf. schlug vor, eine Seife aus Kakaobutter, welche einen angenehmen Geruch und Geschmack hat, zu bereiten. Da die Verseifungszahl der Kakaobutter (192—202) fast dieselbe ist wie beim Olivenöl (190—203), wird die Seife bereitet wie *Sapo medicatus*. Ein sehr gutes Produkt liefert folgende Vorschrift: Zu 40 Teilen einer 50%igen erwärmten Natriumhydroxydlösung (spez. Gew. 1,54) gibt man 100 Teile geschmolzene Kakaobutter, rührt um und läßt 48 Stunden stehen. Dann wird die Mischung auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich die Seife in Wasser klar löst. Unter Erwärmen wird die Seife in 1000 Teilen Wasser gelöst und dem noch warmen Seifenleim werden 100 Teile Natriumchlorid zugesetzt. Die Mischung kocht man, bis die Seife vollständig abgeschieden ist, läßt sie kalt werden und preßt sie kräftig ab. Die abgepreßte Seife mischt man mit 50 Teilen Wasser und preßt sie wieder aus, verarbeitet sie zu grobem Pulver, trocknet dieses bei gelinder Wärme und führt es

1. Chem.-Ztg. 1905, Rep. 817.

2. Pharm. Centralh. 1905, 61.

3. Pharm. Weekbl. 1904, No. 53.

in feines Pulver über. Das Produkt ist eine hellgelbe Seife, die schwach nach Kakao riecht und sich klar in Wasser löst. Die Lösung in 90 Vol-%ig. Spiritus gibt mit Phenolphthalein keine Reaktion, die wässrige Lösung reagiert stark alkalisch. Selbst unvermischt bildet diese Seife ein gutes Zahnpulver.

*Über die Wirkung der Kresole und des Liquor Cresoli saponatus im Vergleich zur Karbolsäure;* von K. Tollens<sup>1</sup>. Da zurzeit die Anwendung der Kresole zu Desinfektionszwecken immer mehr zunimmt, und man vielfach auch behauptet, daß diese Präparate (Lysol, Lysoform etc.) neben besserer antibakterieller Wirkung für den Menschen ungiftiger sind, als Karbolsäure, wurde eine eingehende vergleichende Untersuchung über die Giftigkeit der drei Kresole und der Kresolseifenlösung angestellt. I. Wirkung auf Frösche: Karbolsäure ist giftiger, als die Kresole, dasselbe gilt für die Natriumsalze. II. Wirkung auf Mäuse: p-Kresol ist mehr als doppelt so giftig als Karbolsäure, o-Kresol ebenso giftig, m-Kresol etwas ungiftiger. Dasselbe gilt für die Natriumsalze. Somit ergibt sich wohl auch für den Menschen, daß p-Kresol giftiger, o-Kresol gleich giftig, m-Kresol ebenso wie die Natriumsalze etwas weniger giftig als Karbolsäure sein werden. Je nach dem Mischungsverhältnis sind nun auch die verschiedenen im Handel befindlichen Präparate sehr verschieden giftig; so war ein Roh-Kresol 43 mal giftiger als Karbolsäure. Die Präparate sind infolgedessen als Desinfektionsmittel für das niedere Heilpersonal kaum geeignet.

*Über den Desinfektionswert verschiedener Handelsmarken von Liquor Cresoli saponatus des D. A.-B. IV;* von L. Fehrs<sup>2</sup>. Der Liquor Cresoli saponatus des D. A.-B. IV ist nach den Untersuchungen Verf.s kein Präparat von gleichmäßiger chemischer Zusammensetzung und stets zuverlässiger Wirkung. Es ist zu befürchten, daß dieses mehr oder weniger auch für andere Kresolpräparate, in denen Kresol durch Seife oder andere Mittel aufgeschlossen ist, gilt. Die Ursache liegt in der Ungleichmäßigkeit der chemischen Zusammensetzung des Kresols. So ergab z. B. die fraktionierte Destillation von 6 Kresolen folgendes:

(Tabelle s. folgende Seite.)

Die keimtötende Kraft des Para- und Metakresols übertrifft die des Orthokresols beträchtlich.

*Zur Prüfung der Kresolseifenlösungen;* von O. Schmatolla<sup>3</sup>.

*Über die Bestimmung der Fettsäuren in Kresolseifen auf dem Wege der Destillation;* von Aufrecht<sup>4</sup>. Eine quantitative Trennung der Fettsäuren und der Neutralöle von den Kresolen durch Destillation bei gewöhnlichem oder vermindertem Drucke bezeichnete Verf. in Übereinstimmung mit Schmatolla als unmöglich, da bei der Destillation eine Esterbildung zwischen den Kresolen und den

1. Arch. f. exper. Pathol. 52, 220. 2. Zentrbl. f. Bakt. u. Parasit. 1904, B. 37, 780. 3. Pharm. Ztg. 1905, 410. 4. Ebenda 538.



Bezugsquelle	Fraktionen in Kubikzentimeter					Rückstand
	bis 180°	180—190°	190—196°	196—210°	210—250°	
Rump & Lehnerts . .	—	66,5	21,8	5,5	—	gering
Merck . . . . .	1,5	—	66	26	—	"
Hofapotheke München (Raschig) . . . . .	87	35	—	5	16	reichlich
Hofapotheke Stuttgart (Raschig) . . . . .	9	70	10	1,7	—	"
Hofapotheke Dresden (Gehe & Co.) . . . . .	0,5	—	71,5	21	—	gering
Kahlbaum . . . . .	4	—	62	26	—	"

Fettsäuren stattfände. Dagegen ist durch Destillation der Kresolseifen im Wasserdampfstrom nach Fischer und Koske<sup>1</sup> eine relativ gute Trennung der Fettsäuren von den Kresolen zu erreichen.

*Lysol contra Seifenkresol D. A.-B.*; von O. Schmatolla<sup>2</sup>. Zur Herstellung eines dem Lysol in Bezug auf Zusammensetzung, Reinheitsgrad, Löslichkeit und Wirkung vollkommen gleichen Produktes erhitzt man in einem Kessel 29—30 Teile technischer Leinölfettsäuren des Handels mit 5,6 Teilen KOH in Form technischer Handelslauge (33—40° Bé.), löst die noch warme Seife in 50 Teilen Rohkresol und füllt darauf mit Wasser auf 100 Teile auf. Die chemische Reinheit und richtige Zusammensetzung einer Kresolseifenlösung gibt sich nach Sch. durch folgende Versuche zu erkennen: Zwei Tropfen Seifenkresol, in 5—6 ccm physiologische Kochsalzlösung geträufelt, geben eine klare Lösung, die sich höchstens nur sehr langsam trübt. Durch eine sofortige Trübung verurteilt sich schlechte Seifen. 100 g Kresolseifenlösung in einem 200 ccm-Meßzylinder mit 50 ccm verdünnter Schwefelsäure kräftig geschüttelt, ergeben bei 15° C. 73 ccm eines hellen, gelbbraunen (nicht schmutzig braunen) Kresolfettsäuregemisches, das nach der Filtration bei 15° das spezifische Gewicht von mindestens 1,004 besitzen muß, wenn der Kresolgehalt entsprechend den Anforderungen 48—50 % beträgt.

*Darstellung von Kresolseifenlösungen, die dem Lysol ähnlich zusammengesetzt sind*; von H. Thoms und A. Walter<sup>3</sup>. Die unter dem Namen »Lysol« im Handel befindliche Kresolseifenlösung weist andere Eigenschaften auf als eine nach dem D. A.-B. IV bereite. Erstere mischt sich in jedem Verhältnis mit Petroläther klar, letztere nicht. Wie Untersuchungen ergaben, beruht dieses darauf, daß zur Bereitung des Lysols eine wasserärmere und gleichzeitig fettsäurereichere Seife, als das D. A.-B. vorschreibt, genommen wird. Es wurden nun Versuche angestellt, ein den Eigenschaften des Lysols entsprechendes Präparat herzustellen. Zu diesem Zwecke

1. Dies. Bericht 1908, 258.

2. Dtsch. med. Wochschr. 1905, 111.

3. Arb. aus dem Pharm. Inst. der Univ. Berl. 1905, II. Bd., 887.

wurden zunächst verschiedene Seifen mit 30 %iger, nicht mit der officinellen 15 %igen Kalilauge hergestellt. Je 500 g Sesamöl oder 500 g Rüböl bzw. 500 g Olivenöl oder 500 g Lebertran wurden mit 320, bzw. 300, 320 und 340 g 30 %iger Kalilauge verseift. Die ersten beiden Seifen waren hellgelb, die aus Olivenöl hellgrünlich-gelb, die aus Lebertran braun, von unangenehmem Geruche. Fettsäuren enthielt die Sesamölseife 67,6 %, die aus Rüböl 70,8 %, die aus Olivenöl 65,6 %, die aus Lebertran 65,2 %. Von jeder dieser Seifen wurden gleiche Teile mit gleichen Teilen Trikresol auf dem Wasserbade bis zur klaren Lösung erwärmt. Ebenso wurde eine Leinölseife, die 45 % Wasser und 41,2 % Fettsäuren enthielt und auf  $\frac{2}{3}$  ihres Gewichtes eingedampft worden war, behandelt. Während die mit Seife aus Sesamöl, Rüböl und Olivenöl erhaltenen Lösungen eine hellere Farbe besaßen, war die Farbe der aus Lebertran bzw. Leinöl hergestellten Lösungen eine weit dunklere, ähnlich der des Lysols. Der mit Lebertranseife bereiteten Kresolseifenlösung haftete der unangenehme Geruch der ersteren an. Die wässrigen Lösungen reagierten sämtlich schwach alkalisch. Über die Eigenschaften der Kresolseifenlösungen gibt folgende Übersicht Aufschluß.

Kresolseifenlösung mit:	Die Mischung mit:			
	Spez. Gew.	Wasser im Verhältnis von 1:10	Alkohol sieht aus:	Petroläther
Sesamölseife . . .	1,038	klar,	fast farblos klar,	fast farblos
Rübölseife . . .	1,029	" "	" "	" "
Olivenölseife . .	1,030	" "	" "	" "
Lebertranseife .	1,038	" "	gelblich fast klar,	gelblich
Leinölseife . . .	1,048	" "	schwach getrübt,	" "
			gelblich	
Lysol (Orig.) . .	1,043	" "	klar,	gelblich klar,

Nach längerem Stehen der alkoholischen Lösungen schieden sich bei sämtlichen Präparaten geringe Mengen eines zum Teil flockigen Niederschlages aus. Mit Leitungswasser tritt bei allen Präparaten nach kurzer Zeit Trübung ein. — Die Verf. empfehlen zur Herstellung einer dem Lysol ähnlichen Kresolseifenlösung die nach obiger Vorschrift aus Rüböl oder Leinöl bereitete Seife mit etwa 70 % Fettsäuregehalt zu nehmen.

Als Ersatz für *Liquor Cresoli saponatus* und ähnliche Präparate empfiehlt P. Adam<sup>1</sup> auf Grund vergleichender Versuche, welche sich auch auf die Desinfektionskraft derselben bezogen, eine Mischung aus gleichen Teilen Kresol und 30 %iger Natronlauge (spez. Gew. 1,332), welche, je nach der desinfizierenden Wirkung, die man erzielen will, mit der 100- bis 400fachen Menge Wassers zu verdünnen ist.

Über *Kresol und Liquor Cresoli saponatus*. Die Pharmazeutische Zeitung<sup>2</sup> schlug vor, für *Cresolum crudum* eine bestimmte Fraktion des Kresolgemisches vorzuschreiben, etwa die von 190° an,

1. Journ. de Pharm. et Chim. 1905, XXII, Nr. 4; d. Pharm. Ztg. 1905, 741.  
2. Pharm. Ztg. 1905, 70.

um so das weniger wirksame o-Kresol auszuschließen, und damit dem Liquor Cresoli saponatus eine gleichmäßigere Grundlage zu geben.

Auf minderwertigen, auffallend billigen *Liquor Cresoli saponatus*, der statt mit Rohkresol mit roher Karbolsäure hergestellt war, machte B. Schuhmacher<sup>1</sup> aufmerksam.

*Billige Ersatzprodukte* der Firma Th. Teichgräber, Berlin für *Liquor Cresoli saponatus* und *Creolin* analysierten C. Arnold und G. Werner<sup>2</sup> und fanden nur 5,2 bzw. 9,2 % Kresole. O. Schmatolla<sup>3</sup> behauptete, daß diese Präparate im Handel nicht nach dem Kresolgehalt, sondern nach der Beschaffenheit der Emulsion beurteilt würden.

*Über die chemische Wertbestimmung des festen Kresolseifenpräparates »Metakalin«*; von G. Wesenberg<sup>4</sup>.

*Ist Lysoform giftig?*; von Th. Weyl<sup>5</sup>. Verf. stellte fest, daß das Lysoform giftig wirkt und im Magen ausgedehnte Entzündungserscheinungen hervorruft.

*Darstellung fester Antiseptika*<sup>6</sup>. Flüssige Verbindungen von Phenolen, Kresolen od. dergl. und Seife werden mit einem Aldehyd oder Keton im Autoklaven erhitzt. Beim Abkühlen entsteht ein festes Produkt, das mit Wasser eine Emulsion bildet. Engl. Pat. Nr. 27889 von E. M. Raetz in Köln-Merheim.

### Sirupi.

*Sirupus Eriodictyonis* aus dem Kraut von *Eriodictyon tomentosum* empfahl G. Meyer<sup>7</sup> als Geschmackskorrigens bei Chinin, Extr. Hydrast. canad. fl., Extr. Filic. aeth.

*Über Opiumsirup*; von Manseau<sup>8</sup>. Auf Grund seiner Erfahrungen schlug Verf. der Codex-Kommission vor, in die französische Pharmakopöe eine Vorschrift aufzunehmen, welche den *Sirupus opiatum* durch Zusatz von 20,0 g einer Tinktur aus Opiumextrakt mit 60 %igem Weingeist 1 : 10 zu 980,0 g *Sirupus simplex* herstellen läßt. Eine solche Tinktur hält sich unbegrenzt klar und läßt die Bereitung des Opiumsaftes ex tempore zu. 24—25 Tropfen derselben würden 0,05 g Opiumextrakt entsprechen.

### Spiritus.

*Spiritus saponatus D. A.-B. IV*; von Jacobson<sup>9</sup>. Verf. erprobt folgende Vorschrift als die beste: Kali causticum in Substanz wird mit dem Olivenöl und  $\frac{1}{4}$  der vorgeschriebenen Menge Weingeist in einer verschlossenen Flasche auf der Platte eines Destillierapparates erwärmt, wobei nach einigen Stunden Lösung

1. Pharm. Ztg. 1905, 358. 2. Apoth.-Ztg. 1905, 576. 3. Ebenda 655.  
4. Pharm. Ztg. 1905, 280. 5. Münch. med. Wochenschr. 1905, 1280.  
6. Pharm. Ztg. 1905, 358. 7. Ebenda 870. 8. Bull. Soc. Pharm. de Bordeaux nach Répert. de Pharm. 1905, 488.  
9. Pharm. Ztg. 1905, 792.

eintritt. Die Flüssigkeit wird dann sofort mit dem noch fehlenden Spiritus und Wasser verdünnt und ist nach eintägigem Stehen gebrauchsfertig. Die Mengenverhältnisse sind: Ol. Olivar 600 T., Kal. caustic. fus 105 T., Spiritus 3000 T., Wasser 595 T. Eine andere Vorschrift gab Schaumann<sup>1</sup>: Es werden das Öl und der Spiritus in die Ansatzflasche gewogen und hierzu die konzentrierte Kalilauge (im Verhältnis Kal. caustic. 210 + 290 Aqua destill.) gegeben und zwar in der Weise, daß das Kal. caustic. schnell in dem Wasser gelöst und noch warm zu der Ölmischung gefügt wird. Auf diese Weise tritt sofortige Verseifung ein, die bei öfterem Umschütteln nach 20 bis 25 Minuten beendet ist. Die Vorschrift lautet: Kali caustic. fus. 210 T., Aqua destillat. 290 T., Ol. Olivar. 1200 T., Spiritus 1500 T. Nach der Verseifung sind zuzusetzen: Spiritus 4500 T., Aqua destillat. ad 12000 T.

### Suppositoria.

*Suppositoria, Bacilli und Globuli mit Oleum Cacao und in Wasser löslichen Bestandteilen*; von P. van der Wielen<sup>2</sup>. Ein hübsches Präparat erhält man, wenn man nach folgender Vorschrift verfährt. Das Rezept laute z. B.: Rp. Extr. Ratanhiae 400 mg, Ol. Cacao q. s. f. Suppos. No. 6. Man löst in einem mit Rührstab gewogenen Schälchen 4 g Extrakt in 4 g Wasser unter Erwärmen auf dem Wasserbade. Nach dem Erwärmen füllt man das verdampfte Wasser nach und wiegt von der Extraktlösung 5,6 g (= 2,8 g Extrakt) ab. In einem Mörser schmilzt man 22,4 g Ol. Cacao und gibt die 5,6 g Extraktlösung dazu. Diese verteilt sich anfangs in der geschmolzenen Cacaobutter in großen Tropfen, bei andauerndem Rühren bis zur Abkühlung findet eine gleichmäßige Verteilung statt. Die Masse wird nun in 6 bereitstehende Formen gleichmäßig verteilt; am besten eignen sich solche von Nickel, sie müssen vorher mit einem mit Glyzerin befeuchteten Wattebausch ausgerieben werden. Hat man die Masse durch Abkühlen zu steif werden lassen, muß sie gelinde angewärmt werden. Nach vollkommener Abkühlung kann man die Suppositorien leicht aus der Form nehmen und sie durch Abschneiden auf 4 g bringen. In derselben Weise wird bei Herstellung von Bacilli und Globuli verfahren.

### Tincturae.

*Eine Abänderung des Perkulationsverfahrens* gab Gardner<sup>3</sup> an. Dieselbe besteht darin, daß er nicht die in der Drogenmasse zurückbleibenden Tinkturenreste durch Abpressen entfernt, sondern vermittels Verdrängung mit Wasser. Man nimmt nur soviel Extraktionsflüssigkeit, als man Tinktur erhalten will. Ist bei der

1. Pharm. Ztg. 1905, 813.

2. Pharm. Weekbl. 1905, No. 13.

3. Pharm. Journ. 1905, 548.

Perkolation alle Flüssigkeit abgetropft, so wird durch Wägung festgestellt, wieviel noch an dem vorgeschriebenen Gewichte der Tinktur fehlt, die Masse im Perkulator mit einer Scheibe Filtrierpapier bedeckt und doppelt soviel Wasser aufgegossen, als die fehlende Menge Tinktur beträgt. Man läßt dann genau soviel abtropfen, als die fehlende Menge beträgt und fügt den Nachlauf zu der zuerst erhaltenen Tinktur. Eine unerläßliche Bedingung für ein gutes Gelingen der Perkolation ist, daß man das befeuchtete Drogenpulver sehr fest in den Perkulator einpackt, damit nicht Zwischenräume in der Masse bleiben, durch die das aufgegosene Wasser, ohne die Tinkturreste zu »deplazieren«, hindurchrieseln würde. Genaue vergleichende Untersuchungen von Tinkturen, genau nach der Pharmakopöe-Methode und nach dieser Wasserverdrängungsmethode dargestellt, ergaben übereinstimmende Resultate für die spezifischen Gewichte, die Extraktgehalte und die Alkoholstärken der geprüften Tinkturen.

*Die Arbeitsleistung und Verluste bei der Tinkturenbereitung* werden nach einer Veröffentlichung in der Pharmazeutischen Zeitung<sup>1</sup> noch nicht genügend gewürdigt. Besonders die Perkulationsmethode macht die Tinkturen nicht billiger, und während man bei einigen Harztinkturen meist (in der Veröffentlichung hieß es irrtümlicherweise »nicht«) mehr gewinnt, als die angesetzte Flüssigkeitsmenge beträgt, ist bei anderen besonders ätherhaltigen oder sehr konzentriert angesetzten Tinkturen das Gegenteil der Fall. Nicht selten betragen die Verluste beim Pressen u. s. w. mehr als 10 %. Daß eine kürzere Mazerationsdauer als die vom D. A.-B. IV vorgeschriebenen 7 Tage in manchen Fällen durchaus genügt, wurde von dem Verf. ebenfalls in Erinnerung gebracht.

*Über die Herstellung von Tinkturen und ähnlichen Präparaten;* von J. Katz<sup>2</sup>.

*Über Wertbestimmung von Tinkturen und Extrakten;* von A. Panchaud<sup>3</sup>.

*Die officinellen Tinkturen der Britischen Pharmakopöe* wurden in den Laboratorien von Bell & Co. durch Lucas und Dick<sup>4</sup> 6 Jahre, sowie in denen von Evans, Gadd & Co.<sup>5</sup> 4 Jahre hindurch auf spezifisches Gewicht, Extrakt- und Alkoholgehalt untersucht, und die Ergebnisse mitgeteilt.

*Über das spezifische Gewicht und den Extraktgehalt von Tinkturen*, die mit verschiedenen Alkoholstärken und Drogenmengen hergestellt waren, berichtete J. W. Hamner<sup>6</sup>.

*Zur Kenntnis der officinellen Tinkturen;* von M. E. Weiß<sup>7</sup>. Güte der Ausgangsdrogen, möglichst vollständige Extraktion, einfachste und rationellste Ausnützung der Drogen stellte Verf. als

1. Pharm. Ztg. 1905, 792. 2. Pharm. Centralh. 1905, 419, 439, 459, 486. 3. Schweiz. Wochenschr. f. Chemie u. Pharm. 1905, 558.  
4. Pharm. Journ. 1905, 862. 5. Ebenda 435. 6. Svensk. Farm. Tidskr. 1905, No. 11. 7. Zeitschr. d. allgem. Österr. Apotheker-Vereins 1905, No. 2—10.

die Hauptpunkte auf, die bei der Bereitung von Tinkturen in Frage kommen. Für die Prüfung der Tinkturen schlug Verf. Identitätsreaktionen und Bestimmung der Zusammensetzung des Extraktionsmittels, des Gesamttrockenrückstandes und der medizinisch wichtigen Bestandteile vor; den Säure- und Verseifungszahlen der Tinkturen legte er keinen Wert bei, dagegen der Formaldehydzahl Glücksmanns. Er kam zu dem Schlusse, daß die bisher bekannten Wertbestimmungsmethoden der Tinkturen (mit Ausnahme der narkotischen Tinkturen) keinen exakten Rückschluß auf die Güte und Reinheit der Ausgangsmaterialien gestatten. Im einzelnen untersuchte Verf. 13 Tinkturen, von denen je Proben mit 40, 50, 60, 70, 80, 90 und 95 %igem Weingeist dargestellt wurden. Zu *Tinctura aurantiorum* bemerkte Verf., daß die aus frischer Orangenschale hergestellte Tinktur ein reineres Aroma besitze als die aus getrockneter Schale; da auch die Pulpa bedeutende Mengen von Extraktivstoffen abgibt, läßt sich aus dem Trockenrückstand der Tinktur kein Rückschluß darauf gestatten, ob expulpierte Droge verwandt wurde oder nicht. Bei *Tinctura Benzoës* muß nach dem Verf. eine Alkoholbestimmung durch Destillation wegen der Flüchtigkeit der Benzoësäure mit Wasserdämpfen ungenau ausfallen; wegen der Inkonstanz des Verhältnisses zwischen Harz- und Benzoësäure ist der Säure- und Verseifungszahl keine große Bedeutung beizulegen. *Tinctura calami* wird wie *Tinctura Cascarillae* am extraktreichsten mit ungefähr 60 %igem Weingeist bereitet. *Tinctura Castorei* ist am haltbarsten, wenn sie mit 90 und 95 %igem Weingeist bereitet wurde, bei einer Tinktur mit geringerem Alkoholgehalt erfolgt Absetzen, dagegen sind die Trockenrückstände fast gleich. Bei *Tinctura Catechu* wurde die Formaldehydzahl wie folgt bestimmt: 10 ccm Tinktur werden in einer Porzellanschale von 250 ccm Inhalt mit einer vorher bereiteten Mischung von 15 ccm Formaldehyd (38 %) mit 40 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und im Wasserbade unter häufigem Umrühren ungefähr auf die Hälfte eingedampft; der Niederschlag wurde dann abfiltriert und gewogen. Die Formaldehydzahlen schwanken zwischen 11,7 bei mit 90 %ig. und 14,6 bei mit 40 %ig. Weingeist bereiteten Tinkturen. Die Formaldehydzahl betrug bei *Tinctura Cinnamomi* 0,4–1,1, bei *Tinctura Gallarum* 9,1–11,5, bei *Tinctura Ratanhiae* 5,9–6,6. Für die einzelnen Tinkturen schlug Verf. auf Grund seiner Untersuchungen folgende Alkoholstärken vor: Tinct. aurant. 70 %, Benzoës 80 %, Calami 60 % oder mehr, Cascarillae 60 %, Castorei 95 %, Chamomillae 50 %, Gallarum 50 %, Guajaci 90 oder 95 %, Ratanhiae 60 %, Valerianae 60 %, Vanillae 50 %; zum Schlusse gab er eine tabellarische Zusammenstellung der Reaktionen der einzelnen Tinkturen mit 18 allgemeinen Tinkturenreagentien.

Zur Darstellung von Opiumtinktur; von E. Beuttner<sup>1</sup>. Verf. hat versucht, Opiumtinktur auf verschiedene Weise durch Perkolation herzustellen. Aus seinen Arbeiten geht hervor, daß das

1. Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1905, 542.

Perkolationsverfahren zur Bereitung der Opiumtinktur nicht zu empfehlen ist und vor dem bis jetzt geübten Mazerationsverfahren keine Vorteile aufzuweisen hat. Obschon Verf. im allgemeinen ein großer Anhänger der Perkolation ist, so möchte er sie doch bei Stoffen, die wie das Opium bis zur Hälfte löslich sind, mithin einen verhältnismäßig geringen Rückstand hinterlassen, und bei denen zu »Kunstgriffen« Zuflucht genommen werden muß, um überhaupt den Perkolationsprozeß durchführen zu können, nicht empfehlen, wenn nicht in Bezug auf Ausbeute oder in anderer Hinsicht wesentliche Vorteile erreicht werden. Daß dieses bei der Perkolation des Opiums nicht der Fall ist, zeigten die angestellten Versuche des Verfassers.

*Zur schnellen Darstellung von Tinctura Opi benzoïca* empfiehlt Forget<sup>1</sup>, die Benzoësäure, den Kampfer und das Anethol in der vorgeschriebenen Menge Spiritus, andererseits eine entsprechende Menge Opiumextrakt in warmem Wasser zu lösen, und letztere Lösung der ersteren zuzumischen. Man läßt erkalten, filtriert und erhält ein haltbares, nie absetzendes Filtrat.

Eine physiologische Prüfung der *Tinctura Strophanti* hält G. Santesson<sup>2</sup> für wünschenswert, da die in verschiedenen dänischen Apotheken abgegebenen Präparate in ihrem therapeutischen Wert außerordentlich von einander abweichen.

### Unguenta.

*Unguentum Diachylon Hebrae;* von Arzberger<sup>3</sup>. Es wird ad hoc frisch bereitetes Empl. Lithargyri mit der gleichen Gewichtsmenge Oleum Olivarum vermischt und kurze Zeit gut durchgerührt, bis man sieht, daß die Mischung dickflüssiger wird und ein Häutchen sich auf der Oberfläche zu bilden anfängt. Man läßt bis zum vollständigen Erkalten stehen (das Rühren bis zum Erkalten ist schlecht) und setzt dann die vorgeschriebene Menge Oleum Olivarum hinzu. Die Salbe soll an einem kühlen Orte stehen. Aufschmelzen und Mischen von abgeschiedenem Bleipflaster mit Öl liefert ein schlechtes Präparat. Das bei der Herstellung des Pflasters entstehende Glycerin soll in der Salbe vorhanden sein. Länger als 6—8 Wochen darf die Salbe nicht aufbewahrt werden.

*Zur Darstellung von Unguentum diachylon* wurde von Köblich und Stützner<sup>4</sup> an Stelle des vom Arzneibuch vorgeschriebenen Olivenöls Paraffinöl bzw. eine Mischung aus diesem mit festem Paraffin empfohlen, wodurch man ein haltbares Präparat gewinnen soll. Demgegenüber machte Küster<sup>5</sup> darauf aufmerksam, daß so zubereitete Präparate eine weniger gute Wirkung zeigen, als die officinelle Diachylonsalbe, die man am besten in nicht größeren Mengen herstellt, als etwa dem Bedarf einiger Tage entspricht.

1. Rép. de Pharm. 1905, Nr. 12; d. Pharm. Ztg. 1905, 1095.

2. Pharm. Ztg. 1905, 178.

3. Pharm. Post 1905, 777.

4. Pharm. Ztg. 1905, 124 und 158.

5. Ebenda 158.

*Über die Darstellung und Aufbewahrung von Unguentum Hydrargyri oxydat. flav.* Verschiedene Autoren befaßten sich mit der Darstellung und Aufbewahrung der gelben Quecksilbersalbe. E. Euler<sup>1</sup> ist der Ansicht, daß die durch starkes Reiben bedingte Zersetzung des gelben Quecksilberoxyds unter Bildung von metallischem Quecksilber der Grund dafür ist, daß die Salbe nicht immer gut vertragen wird und empfiehlt deswegen vorsichtiges Anreiben mit Paraffinöl, bis unter der Lupe keine Körnchen mehr sichtbar sind. Von anderer Seite<sup>2</sup> wurde darauf aufmerksam gemacht, daß eine Substituierung des Vasel. alb. americ. durch deutsche Vaseline oder gar durch Paraffinsalbe unstatthaft sei. Strickrodt<sup>3</sup> schließlich hält die Schweissingersche gelbe Augensalbe für das beste Präparat und empfiehlt die Darstellung einer Stammsalbe nach der Vorschrift von Vulpus<sup>4</sup>.

*Zur Darstellung von Unguent. Hydrarg. oxyd. flav.* hält Jung<sup>5</sup> weiße amerikanische Vaseline für das einzig richtige Konstituens. Ferner darf nur ein möglichst weiches, fein verteiltes Quecksilberoxyd zur Verwendung kommen, wie man es nach der Schweissingerschen Methode erhält, während ein geringer Wassergehalt der Salbe ohne Bedeutung sei. Bezüglich der Aufbewahrung stimmt Verf. mit Schweissinger überein und empfiehlt auch für die Kassenpraxis Kruken mit schwarzen Deckeln.

*Zur Darstellung von Unguentum Hydrarg. oxyd. flav.* empfiehlt G. Pinchbeck<sup>6</sup> die Anwendung des frisch gefällten Oxyds in folgender Weise: Man fällt in einem dunklen Raume, wäscht durch Dekantieren aus, gibt den Niederschlag auf ein Leinenfilter, wäscht weiter aus, bis Phenolphthalein keine alkalische Reaktion mehr zeigt, saugt das Filter möglichst trocken und trocknet dann noch weiter auf dem Wasserbad, bis etwa nur noch 20 % Wasser vorhanden sind. Dann verreibt man das feuchte Pulver mit einer Mischung aus Lanolin. anhydric. 1 T., Ungt. Paraffini 8—9 T.

*Zur Darstellung roter Quecksilbersalbe* gab O. Raupenheimer<sup>7</sup> folgende Vorschrift: Man reibt 10 T. rotes Quecksilberoxyd sehr fein mit 5 T. Rizinusöl an und gibt nach und nach 85 T. weißes Vaseline (Petrolatum der U. St. Ph.) hinzu. Die fertige Salbe überschichtet man im Vorratsgefäß noch mit einer Wasserschicht von etwa 1 cm. Vermeidet man bei der Bereitung und Entnahme der Salbe die Berührung derselben mit irgend welchen Metallgegenständen, so soll sie sich mindestens ein Jahr lang vollkommen unzersetzt halten.

Für *Quecksilbernitratsalbe, ointment of Mercuric Nitrate* oder *ointment nitrine* der U. S. Ph. schlug Snaveley<sup>8</sup> folgende Bereitungsweise vor: Man erhitzt 760 g Schmalzöl auf 100° C. im Wasserbade, fügt nach und nach ohne Umrühren 100 g Salpeter-

1. Pharm. Ztg. 1905, 753.

2. Ebenda 793.

3. Ebenda 818.

4. Ebenda 686.

5. Münch. med. Wochenschr. 1905, No. 10.

6. Pharm. Journ. 1905, Nr. 1837.

7. Amer. Drugg. 1905, 200; d.

Pharm. Ztg. 1905, 919.

8. Amer. Journ. of Pharm. 1905, 233; d.

Pharm. Centralh. 1905, 873.



säure hinzu. Wenn die Salpetersäure zersetzt ist, erhitzt man 10 bis 15 Minuten lang etwas stärker, bis alle flüchtigen Fettbestandteile entfernt sind. Darauf läßt man auf 40° abkühlen, fügt eine in der Kälte bereitete Auflösung von 75,5 g Quecksilberoxyd in 75 g Salpetersäure zu, mischt und erhitzt auf 60°, bis keine Gasentwicklung mehr erfolgt. Die Vorteile eines so dargestellten »ointment citrine« sollen darin bestehen, daß eine wirkliche Lösung von Mercurinitrat (an stelle der wechselnden Mischung von Mercur- und Mercurinitrat) verwandt wird, daß ferner eine weniger stark riechende Salbe und drittens eine therapeutisch wirksamere Salbe erhalten wird, deren höherer Wirkungswert auf die Gegenwart von Verbindungen der Elaidinsäure mit Quecksilberoxyd und das Fehlen der unwirksameren Oxydulverbindungen zurückzuführen ist.

Als geeignetstes Ausgangsmaterial für Jodsalben empfiehlt A. Bianchi<sup>1</sup> das Jodoleat, eine dichte, dunkelgrüne, in Alkohol, Äther, Chloroform, fetten Ölen und Vaseline lösliche Flüssigkeit, die erhalten wird, wenn man eine alkoholische Lösung von 1 T. Jod mit 3 T. reiner Ölsäure schüttelt und langsam bei gelinder Wärme den Alkohol verdampfen läßt. Man erhitzt das so erhaltene Präparat dann im geschlossenen Kölbchen einige Stunden auf 100° und vermischt es nunmehr mit der vorgeschriebenen Menge Vaseline oder einem anderen Salbenkörper.

Jodvasogen der Firma A. Klever, Köln besteht nach Ad. Korndorfer<sup>2</sup> aus einem Gemisch von Vaselineöl, Salmiakgeist, Ölsäure und Jodammonium, das mit einem Farbstoff rotbraun gefärbt ist.

Zur Darstellung von Jod- und Salicylsäure-Vasolimenten schrieb G. Roch<sup>3</sup>, daß die Mischungen aus Paraffinöl, Olein und spirituöser Ammoniakflüssigkeit, wenn sie auch nach Zusatz von Jod, Salicylsäure oder anderen Körpern klar bleiben sollen, soviel freies Ammoniak enthalten müssen, daß dasselbe auch nach erfolgter teilweiser Bindung an andere Stoffe noch im Überschuß bleibt. Eine solche Mischung (Vasolimentum simplex) besteht aus 40 g flüssigem Paraffin, 40 g Olein und 20 g spirituöser Ammoniakflüssigkeit. Dasselbe löst Jod und Salicylsäure ohne Zersetzung klar auf. Zu diesen Präparaten empfiehlt es sich, statt des ranzig riechenden Destillations-Olein das reinere Saponificat-Olein zu verwenden.

Über die Haltbarkeit der Alkohol-Silbersalbe; von P. Bohrisch<sup>4</sup>.

Vaselineum ceratum, ein viel Wasser aufnehmendes Konstituent für Salben; von P. van der Wielen<sup>5</sup>. Da von den Ärzten zuweilen Einwendungen gegen den Gebrauch von Adeps Lanae gemacht werden, empfiehlt Verf. folgende Mischungen: Vaselineum ceratum album: Cerae albae 5 T., Vaseline. alb. 95 T.; Vaselineum

1. Boll. Chim. Farm. 1905, No. 16; d. Pharm. Ztg. 1905, 919.

2. Apoth.-Ztg. 1905, 589.

3. Pharm. Ztg. 1905, 819.

4. Pharm. Centralh. 1905, 769.

5. Pharm. Weekbl. 1905, No. 24.

ceratum flavum: Cerae flavae 5 T., Vaseline flav. 95 T. In beiden Fällen werden Wachs und Vaseline zusammengeschmolzen und bis zum Erkalten gerührt. Beide Mischungen nehmen bis zu 75 % Wasser auf, ohne dasselbe später auszuscheiden.

*Vitose*, eine neue Salbengrundlage, bildet eine weiche, geruchlose bei etwa 28° schmelzende Masse von neutraler Reaktion. Äther, Benzol und Chloroform lösen sie unvollkommen auf. Beim Veraschen bleibt ein geringer, hauptsächlich aus Phosphaten und etwas Eisenoxyd bestehender Rückstand. Wird sie mit weingeistiger Kalilauge gekocht, so findet unter Abspaltung von Ammoniak und anderen Basen Verseifung statt. Das mit Schwefeläther und zuletzt mit Petroläther extrahierte Fett war gelb und von butterartiger Beschaffenheit. Es nahm 108 % Jod auf, hatte 188 als Verseifungszahl und dürfte als Ölsäure aufzufassen sein. Der ätherunlösliche Teil betrug 1,86 %, war grauweiß, getrocknet hornartig, schwer verbrennlich und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. Aufrecht<sup>1</sup> fand folgende prozentische Zusammensetzung: 2,77 Wasser, 1,86 Eiweiß, 71,53 Fett, 23,82 Glycerin und 0,02 Asche.

*Floricinpräparate*; von G. Fendler<sup>2</sup>. Haltbare Floricinemulsionen erhält man aus Floricin, dem 25—30 % Ceresin oder Paraffinum solidum zugesetzt sind. Verf. untersuchte mit A. Walter *Floricinatsalbe*, wasserfrei (mit 28 % Paraffin), *Floricinatsalbe*, wasserhaltig (mit 25 % Wasser und 75 % der ersteren Salbe), *Kresolfloricinat* (mit ca. 50 % Kresolen) und grün gefärbtes 66 %iges *Kresolfloricinat*. Das zu medizinischer Verwendung bestimmte Floricin wird künftig *Dericinöl* heißen.

*Die Prüfung von Salicylsäuretalg* auf den Gehalt an Salicylsäure nimmt O. Björzell<sup>3</sup> vor, indem er 10 g desselben mit 50 g verdünntem Weingeist im Wasserbade unter öfterem starken Durchschütteln erwärmt. Nach dem Abkühlen wird filtriert und der Rückstand nochmals in gleicher Weise mit Weingeist behandelt. In den vereinigten Filtraten wird dann die Salicylsäure mit  $\frac{1}{10}$ -Normalalkali und Phenolphthalein titrimetrisch bestimmt.

## Vina.

*Zur Klärung von Pepsinwein* und ähnlichen Präparaten wurde von Schirmer<sup>4</sup> empfohlen, 1 l des trüben Weins mit 3 ccm Milch zu mischen und absetzen zu lassen. Durch die Säure des Weins wird das Kasein der Milch ausgefällt, und dieses reißt die trübenden Bestandteile mit. Von anderer Seite<sup>5</sup> wurde kalt bereiteter Hausenblasenschleim sehr empfohlen, auch Terra silicea oder ein Gemisch aus Magnesia usta und Carbo animalis oder auch Talkum wurden empfohlen.

1. Pharm. Ztg. 1905, 227.

2. Apoth.-Ztg. 1905, 627.

3. Svensk Farm. Tidskr. 1905, Nr. 5; d Pharm. Ztg. 1905, 271.

4. Pharm. Ztg. 1905, 972.

5. Ebenda 972, 992.

## Verbandstoffe.

*Über Untersuchungen von entfetteten Watteproben;* von Budde<sup>1</sup>. Da Watteproben, die den sog., angeblich durch Beschwerden mit Fettsäuren bedingten knirschenden Griff hatten, sich vor nicht knirschenden durch größere Saugfähigkeit auszeichneten, untersuchte Verf. verschiedene Watteproben nach folgendem Verfahren auf Gehalt an freien Fettsäuren: 5 g der Watte wurden 6 Stunden im Soxhlet mit Äther extrahiert, der längere Zeit über Kalihydroxyd gestanden hatte; die ätherische Lösung wurde mit annähernd dem gleichen Volum neutralen absoluten Alkohols versetzt und nach Zusatz von Phenolphthalein titriert. Es ergab sich, daß entfettete Watte ohne freie Fettsäure im Handel nicht vorkommt; im Durchschnitt wurden 0,2—0,4 % gefunden; die extrahierte Watte knirschte weniger. Imprägnierungen verschiedener Watteproben mit Stearinsäure ergaben, daß die Saugfähigkeit durch Stearinsäurezusatz (bis zu 5 %) größer wurde. Verf. hält es für gerechtfertigt, einen mäßigen Gehalt an freien Fettsäuren zu dulden. Weitere Untersuchungen auf unzersetztes Fett und Holzgummi zeigten, daß die entfetteten Watteproben des Handels teilweise eine weit größere Menge von Nichtcellulose enthalten, als allgemein angenommen wird.

*Einfache Verfahren zur Prüfung von Verbandstoffen;* von A. Kremel<sup>2</sup>.

*Methoden zur quantitativen Analyse einiger neuerer Verbandstoffe;* von W. Fresenius und L. Grünhut<sup>3</sup>. 1. *Vioform und Vioformgaze*. Verff. fanden, daß sich Vioform aus seiner Lösung in Kalilauge beim Neutralisieren mit Salpetersäure quantitativ abscheidet, und gingen demzufolge bei der Analyse von Vioformgaze in folgender Weise vor: Vioformgaze wurde im Soxhlet mit  $\frac{1}{2}$  N-Kalilauge und Alkohol extrahiert, das Vioform nach dem Verdünnen der Lösung mit Wasser durch Neutralisieren ausgefällt, gewogen und durch eine Gesamthalogenbestimmung nach Fuz, Schraube und Burkhardt identifiziert.

*Zur Bestimmung des Sublimats in Verbandstoffen;* von Utz<sup>4</sup>. Die Bestimmung des Sublimatgehaltes in Verbandstoffen nach dem Verfahren von Rupp<sup>5</sup> gestaltet sich nach Verfasser folgendermaßen: 5 g des zu untersuchenden Verbandstoffes bringt man in einen mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehenen Erlenmeyer-Kolben und übergießt mit destilliertem Wasser, so daß der Verbandstoff vollständig durchtränkt und bedeckt ist. Hierzu gibt man unter Umschwenken 10 ccm eines Gemisches gleicher Teile Formaldehydlösung und Natron- oder Kalilauge und erwärmt  $\frac{1}{4}$  Stunde auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten setzt man 5 ccm Eisessig hinzu, ferner 5 ccm  $\frac{1}{10}$  N-Jodlösung, verschließt den Kolben und

1. Apoth.-Ztg. 1905, 421.

2. Pharm. Post 1905, No. 19.

3. Zeitschr. f. analyt. Chem. 1905, 25 (s. a. dies. Bericht 325).

4. Pharm. Post 1905, 491.

5. Dies. Bericht 207.

stellt unter öfterem Umschütteln einige Zeit beiseite. Schließlich wird mit Thiosulfatlösung zurücktitriert.

*Darstellung von Verbandstoffen aus mehreren miteinander verbundenen Stofflagen.* Zwischen der untersten Stofflage, die durchlöchert ist und das Heilmittel enthält, und der oberen Stofflage ist eine Schicht Watte, Zellstoff oder ähnlichen die Wundabsonderungen aufsaugenden Materials angeordnet. Die obere Stofflage ist mit einem Klebemittel bekannter Art versehen und dient zur Befestigung des ganzen Pflasters am Körper. D. R.-P. Nr. 155747 von Dr. Jakob Benario in Frankfurt a. M.<sup>1</sup> Dieses Verfahren dürfte der Darstellung des neuen Verbandmittels *Vulnoplast* zugrunde liegen.

*Herstellung von Verbandstoffen.* Verbandgaze oder dergleichen wird mit einer Aufschwemmung getränkt, welche unter Einwirkung von Alkali auf Bolus in Gegenwart von Harz und event. von antiseptischen Substanzen erhalten ist. Darauf wird die so getränkte Gaze getrocknet. 1 kg guter weißer Bolus wird mit 350 g 5 %iger Natronlauge auf dem Wasserbade gekocht. Wenn die Mischung halbweich geworden ist, wird sie mit etwa 300 g Terpentinöl und 50 g Kolophonium zu einem Brei gerührt und nochmals eine Stunde im Wasserbade behandelt. Es entsteht eine halbweiche Paste, welcher eventuell noch Benzoësäure zugesetzt werden kann. Diese Paste wird für den Gebrauch in Wasser aufgeschwemmt, und mit dieser Aufschwemmung die Gaze getränkt und getrocknet. D. R.-P. 160538. Dr. M. Cohn, Berlin<sup>2</sup>.

Zur Herstellung von *Bolusverbandstoffen* bedarf man nach Aufrecht<sup>3</sup> des weißen Bolus in möglichst feiner Form. Seine Fähigkeit, Wasser aufzunehmen, kann durch Glühen erhöht werden. Um ihn auf dem hydrophilen Verbandstoff zu befestigen, wird der Bolus einer auf heißem Wege bereiteten ammoniakalischen Seife einverleibt. Die Durchtränkung des Verbandstoffes erfolgt in heißem Wasserbade, wodurch auch die Sterilität des Verbandstoffes gewährleistet wird. Die dem Bolus und der Gaze eigene Aufsaugungsfähigkeit erfährt durch obigen Seifezusatz eine Erhöhung. Als antiseptische Zusätze werden entweder 1 % Liquor Aluminiumi acetici oder  $\frac{1}{2}$  % Salicylsäure verwendet, wodurch die antiseptische Wirkung des Bolus erhöht wird.

Eine ausführliche Vorschrift zur *Darstellung von Isoformgaze* und sonstigen Isoformverbandstoffen gab E. Weyrich<sup>4</sup>.

*Metaplasma, eine neue Art Verbandstoff*; von L. Sarason<sup>5</sup>. Um die Applikation epidermetisch wirkender Arzneimittel zu erleichtern und das ganze Verfahren zu vereinfachen, ließ Verf. einen Verbandstoff herstellen, der aus einer inneren, mit dem Arzneimittel, wie Salicylsäure, Kapsikum, Menthol etc. imprägnierten Lage entfetteter und einer äußeren, mit der inneren Schicht fest-

1. Pharm. Ztg. 1905, 31.

2. Apoth.-Ztg. 1905, 451.

3. Deutsch. med. Wochenschr. 1905, 1508.

4. Pharm. Post 1905,

No. 1.

5. Deutsch. med. Wochenschr. 1905, 1276.

verbundenen Lage nicht imprägnierter, unentfetteter, undurchlässiger Watte besteht. Die Verbandstoffe kommen unter dem Namen »Metaplasmen« in den Handel.

*Philipbinde*, eine von der Firma P. Beiersdorf & Co.<sup>1</sup> in Hamburg aus Beiersdorfs Leukoplast hergestellte Heftpflasterbinde, die als Ersatz für den teureren, umständlicheren Unnaschen Zinkleimverband dienen soll, hat bei ambulanter Behandlung von Unterschenkelgeschwüren weite Verbreitung gefunden. Es ist ein Heftpflasterverband, der die Sekretion nicht zurückhält, da der Streifen in der Mitte von Pflastermasse nicht bedeckt ist.

*Zur Sterilisation von Katgut* empfiehlt Beslier<sup>2</sup> folgendes Verfahren, wodurch die Festigkeit und Geschmeidigkeit nicht beeinträchtigt werden: Zuerst wird das Katgut, das auf Glasspulen gewickelt ist, durch halbstündiges Auskochen mit Benzol entfettet, alsdann in einem kupfernen Autoklaven während anderthalb Stunden mit einer neuen Menge Benzol erhitzt, bis der Druck auf zwei Atmosphären gestiegen ist. Nach dem Erkalten ersetzt man den Autoklavenverschluß durch einen Wattepfropf, saugt durch diesen das Benzol ab und verjagt die letzten Reste durch Erwärmen in einem Wasserbad. Auf demselben Wege füllt man endlich den Autoklaven mit 70 %ig. Alkohol, in welchem das Katgut aufbewahrt wird.

*Sterilisierung von Katgut*; von Albert Petit<sup>3</sup>. Das Katgut muß vor der Sterilisierung von seinem Wassergehalt befreit werden, der es gelatinieren läßt und seine Festigkeit beeinträchtigt. Zur Entfernung der Feuchtigkeit bringt Verf. das Katgut in einen mit einer Ventilationsvorrichtung versehenen Trockenschrank, in dem es ganz allmählich erhitzt wird; durch den vorhandenen Luftstrom werden die Wasserdämpfe abgeleitet. Nach 3—4 stündigem Erhitzen in dem Trockenschrank ist das Katgut vollkommen wasserfrei, es wird dann in absoluten Alkohol gebracht und damit eine halbe Stunde lang bei 130° erhitzt. Das so behandelte Katgut ist spröde, hart und viel brüchiger, als es vorher war. Vor dem Gebrauche wird es in sterilisiertes Wasser oder in eine antiseptische Lösung gebracht, hier nimmt es sofort Wasser auf und gewinnt dadurch seine Schmiegsamkeit, Elastizität und Festigkeit wieder.

*Die Sterilisation elastischer Katheter*; von Paul Sittler<sup>4</sup>. Verf. gelangte zu folgenden Schlußsätzen: Von sämtlichen bisher in Gebrauch stehenden wirksamen Methoden der Sterilisation elastischer Katheter sind als für die Instrumente verhältnismäßig am unschädlichsten und in der Praxis anwendbar zu nennen: Zuerst die von Janet eingeführte Methode der Sterilisation mittelst Formaldehyddämpfen (feucht) bei Zimmertemperatur und an zweiter

1. Münch. med. Wochenschr. 1904, 2005.

2. Journ. de Pharm.

et Chim. 1906, 497; d. Pharm. Centralh. 1905, 599.

3. Journ. de

Pharm. et Chim. 1905, 15. März.

4. Zentralbl. f. Bakteriolog. u.

Parasitenk. 1905, 194.

Stelle das Auskochen in konzentrierter Ammoniumsulfatlösung. Das Janetsche Verfahren hat eine sehr geringe Tiefendeseinfektionswirkung. Das Auskochen in Ammoniumsulfatlösung schädigt auf die Dauer die Katheter nicht unerheblich. Mechanische Reinigung der Katheter ist bei beiden Methoden vor ihrer Anwendung notwendig. Die Sterilisation der Katheter mit Formalinwasserdämpfen von 60—70° bietet diesen beiden (wie auch den anderen) Verfahren gegenüber erhebliche Vorzüge, so daß diese Methode aufs wärmste empfohlen werden kann.

*Chinesisches Papier* empfahl G. Olpp<sup>1</sup> wegen seiner großen Aufsaugefähigkeit als Verbandmaterial, besonders bei Schienenverbänden und bei feuchten Verbänden mit Tonerdeacetatlösung.

---

1. Münch. med. Wochenschr. 1905, 1282.

## V. Medizinische Chemie.

*Die chemische Analyse des Harns*; von Lassar-Cohn<sup>1</sup>. Verf. empfiehlt die Verwendung künstlich hergestellter pathologischer Harns zu Übungszwecken im Laboratorium, welche durch Verwendung von eigens zu diesem Zwecke hergestellten Präparaten zu erhalten sind.

*Ein zuverlässiges Urometer zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Harnes* wurde auf Veranlassung von O. Mayer<sup>2</sup> von der Firma Johannes Greiner in München in den Handel gebracht. Dasselbe gestattet bei Anwendung kleiner Harnmengen die Grade von 1,000 bis 1,045 abzulesen und zwar bis auf halbe Grade (0,0005).

*Die Reaktion des menschlichen Harns unter verschiedenen Ernährungsbedingungen und ihre quantitative Bestimmung* haben Auerbach und H. Friedenthal<sup>3</sup> mit neuen Methoden untersucht. Verf. erhielten je nach dem angewandten Indikator (Phenolphthalein oder Methylorange) ganz verschiedene Werte. Selbst in solchen Fällen, wo Lackmus eine Blaufärbung gab, war durch Messung der Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat nie die Anwesenheit freier Hydroxylionen nachweisbar, welcher Art auch die Ernährung war. Ähnliche Resultate erhielt Friedenthal<sup>4</sup> bei der Untersuchung des Blutserums der Wirbeltiere und der Reaktion der lebendigen Substanz im allgemeinen.

*Die Harnacidität*; von M. Labbé, Tisson und Cavaroz<sup>5</sup>. Verf. nennen den Harnaciditätskoeffizienten die Zahl Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$  N-Natronlauge, welche 10 ccm Urin unter Phenolphthaleinzusatz zur Neutralisation verbrauchen. Bei gewöhnlicher Ernährung und beim gesunden Individuum erleidet dieser Koeffizient im Laufe eines Tages sehr große Schwankungen, z. B. von 1,5 bis 8. An verschiedenen Tagen zeigen auch die Maxima und Minima große Verschiedenheiten, z. B. 3,1 bis 8 resp. 1,1 bis 3,6.

*Über die Färbung von Harnniederschlägen*; von Necker<sup>6</sup>.

1. Pharm. Ztg. 1905, 983. 2. Ebenda 1044, Abbild. 3. Archiv f. Physiol. 1903, 397. 4. Ztschr. f. allgem. Physiol. 4, 1. 5. Soc. biol. 58, 822; d. Biochem. Centralbl. 1905, 189. 6. Münch. med. Wochenschr. 1905, 532.

Zur dauernden Färbung und Konservierung von Harnsedimenten ist nach Fiorentini und Signer<sup>1</sup> vor allem das Ehrlichsche Triacidgemisch zu empfehlen. Das Zellenprotoplasma und die roten Kügelchen nehmen damit eine orangerote Färbung an, während die weißen Kügelchen sich in ihrem Protoplasma rot, die Kerne und ebenso auch die Mikroorganismen sich grün färben. Auch die Spermatozoen nehmen am Kopfteil eine schöne Grünfärbung an. Die Veränderungen, welche die Harnsedimente beim Trocknen an der Luft, beim gelinden Erwärmen, beim Behandeln mit Alkohol u. s. w. leicht erleiden, vermeidet man durch Behandlung derselben mit ganz schwach angesäuertem Glycerin. Man färbt zunächst das durch Zentrifugieren oder Absetzenlassen gesammelte Harnsediment rasch mit dem Triacidgemisch, versetzt mit schwach saurem Glycerin, befestigt dann einen Tropfen des Sediments auf dem Objektträger und bedeckt mit Asphalt. Man erhält so monatelang haltbare, gut gefärbte, licht- und luftbeständige Präparate.

Über den Ersatz der Ehrlichschen Diazoreaktion durch die Methylenblaureaktion. Russo<sup>2</sup> empfiehlt an Stelle der Ehrlichschen Diazoreaktion die Methylenblaureaktion in folgender Ausführung: 4 Tropfen einer klaren Merckschen Methylenblaulösung 1:1000 werden zu 4—5 ccm Harn gesetzt. Im Harn Typhuskranker tritt nach seinen Angaben eine sofortige Umwandlung des Blau in Grün bis Smaragdgrün ein, desgleichen bei Masern, Pocken, im vorgerückten Stadium von Tuberkulose, bei tuberkulöser Pleuritis, Empyem, Peritonitis; indessen ist die Anzahl der Krankheiten, bei welchen diese Reaktion außer bei Typhus auftritt, etwas begrenzter als bei der Diazoreaktion. Ihr Ausbleiben soll sicher die Heilung der typhösen Infektion andeuten; sie soll keine Beziehung zur Indikanreaktion haben. Der Ehrlichschen Diazoreaktion ist sie überlegen in bezug auf ihre leichtere Ausführbarkeit. Utz<sup>3</sup> bezweifelte letzteres; er erklärte weiter die Methylenblaureaktion für trügerisch, da nach Fröhlich häufig normaler Harn ein recht bedeutendes Reduktionsvermögen gegenüber Methylenblau besäße.

Eine Methode zur schnellen Chlorbestimmung im Harn; von W. M. Dehn<sup>4</sup>. Verf. gab eine Modifikation der Volhardschen Methode an, deren Ausführung in kürzester Zeit möglich sei. Sie besteht darin, daß man 10 ccm Urin mit Natriumperoxyd, das natürlich frei von Chlor sein muß, versetzt, zur Trockne einengt, mit verdünnter Salpetersäure ansäuert und dann nach der Volhardschen Methode mit Kaliumsulfocyanat und Silbernitrat unter Benutzung von Eisennitrat als Indikator titriert. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, daß man den Urin nicht zu verbrennen braucht, wie bei Anwendung von Kalium- und Calciumnitrat; sondern es ge-

1. Ztschr. f. wiss. Mikrosk. 22, 187—89; d. Chem. Centralbl. 1905, II, 1049.

2. Rif. med. 1905, Nr. 19; d. Münch. med. Wochenschr. 1905, 1990.

3. Pharm. Centralh. 1905, 895.

4. Ztschr. f. physiol. Chemie 1905, 11.



nügt bei Gegenwart von Natriumsuperoxyd allein das Eindampfen zur Trockne, um alle störenden organischen Verbindungen, vor allem den Farbstoff zu oxydieren und alles Chlor aus den organischen Verbindungen frei zu machen.

*Zur Bestimmung der Chloride im Harn* eignet sich nach Ville und Derrien<sup>1</sup> bei Urinproben, deren spez. Gewicht nicht höher ist als 1,010, die direkte Methode von Mohr (ohne vorherige Zerstörung der organischen Substanz) am besten. Eventuell muß der Harn bis zu dem genannten spez. Gewicht verdünnt werden.

*Organischer Phosphor im Harn*; von D. Symmers<sup>2</sup>. Die Bestimmung der unorganischen Phosphate gibt nicht einen richtigen Maßstab des Phosphorstoffwechsels. Bei vielen pathologischen Zuständen ist die organisch gebundene Phosphorsäure oft 25—50 % der gesamten Phosphorsäuremenge. Die Ausscheidung des organischen Phosphors ist bis zu einem gewissen Grade rhythmisch. Bei lymphatischer Leukämie und ganz besonders bei degenerativen Krankheiten des Nervensystems steigt die Menge. Dies kann entweder von einer vermehrten Bildung endogener phosphorhaltiger Stoffwechselprodukte herrühren, oder es kann einen Abfall in der Stärke der Oxydationsvorgänge anzeigen, welche normaler Weise zu unorganischen Phosphaten als Endprodukte führen würden. Die Theorie, daß die Phosphorsäure aus den Knochen stammt, wird aufgegeben, da in weitgreifenden Erkrankungen der Knochen wie Osteomalacia eine vermehrte Phosphorsäureausscheidung nicht eintritt.

*Bestimmung der organisch gebundenen Phosphorsäure des Harns*; von Oefele<sup>3</sup>. Soll der Stoffwechsel als gesund angesehen werden, so müssen 92 % oder mehr des Gesamtphosphors im Harn die Höchstoxydation erreicht haben.

*Kaliumsalze im Harn*. Bei der Prüfung eines Harns mit Esbachs Reagens erhielt L. v. Itallie<sup>4</sup> einen schweren Niederschlag, der augenscheinlich kein Eiweiß war. Aus heißem Wasser ließ derselbe sich kristallisieren und erwies sich schließlich als Kalumpikrat. Da bei fiebernden Patienten größere Mengen von Kaliumsalzen im Urin nichts Seltenes sind, erscheint es angebracht, hierauf bei den Eiweißbestimmungen Rücksicht zu nehmen.

*Über die Ausscheidung der Alkalien und alkalischen Erden im Harn*; von O. Gross<sup>5</sup>. Die weitverbreitete Angabe, daß normalerweise die Magnesiumausscheidung die Calciumausscheidung überwiegt, ist nicht richtig; auch bei fieberhaften Erkrankungen, sowie den Konsumptionskrankheiten fanden sich wesentliche Änderungen in den Ausscheidungsverhältnissen durchaus nicht konstant. Man kann also nicht, wie verschiedene französische Autoren das tun, aus dem Harnbefund allein auf eine Demineralisation schließen.

1. Bull. soc. chim. Paris 31, 581; d. Ztschr. f. angew. Chem. 1905, 222.  
2. Journ. of Path. and Bacteriol. X, 169—172; d. Biochem. Centralbl. 1906, 617.  
3. Pharm. Centralh. 1905, 831. 4. Pharm. Weekbl. 1905, Nr. 9; d. Pharm. Ztg. 1905, 288. 5. Dissertation Freiburg 1905; d. Biochem. Centralbl. 1905, 189.

*Eine Reaktion zum Nachweise von Aceton im Harn;* von Frommer<sup>1</sup>. 10 ccm Urin werden mit 1 g Kalihydrat versetzt und 8–10 Tropfen Salicylaldehyd beigemischt. Beim Vorhandensein von Aceton bildet sich ein dunkelroter bis karmoisesinfarbiger Ring. Sobald das Kalihydrat in Lösung gegangen ist, wird zuerst eine dunkelrote, nachher purpurrote, später schwarze Färbung vorhanden sein. Beim Erwärmen auf 70° traten die Farbenveränderungen rascher auf.

*Nachweis von Aceton im Harn.* Zum Nachweis des Acetons im Harn bedient sich Vournazos<sup>2</sup> einer Lösung von Jod in Methylamin oder Anilin. Mit alkalischem Harn bildet sich Jodoform, welches mit dem Stickstoff des Amins ein Isonitril entstehen läßt, das durch den widerlichen Geruch zu erkennen ist. Man verfährt dabei wie folgt: Zu 10 ccm filtriertem Harn gibt man 1 ccm einer Lösung von 1 g Jod und 0,5 g Jodkalium in 50 g Wasser und 5 g Methylamin. Wenn der Harn Aceton enthält, so entsteht der Geruch nach Isonitril. Der Harn darf selbstverständlich keine Substanzen enthalten, die ebenfalls Jodoform bilden können, wie Alkohol, Chloroform, Milchsäuren. Sind solche vorhanden, so muß der Harn vorher einer fraktionierten Destillation unterworfen werden. Nimmt man statt Methylamin Anilin, so löst man unter gelindem Erwärmen 5 g Jod in 50 g Anilin und filtriert.

*Für die Bestimmung des Acetons im Harn* wurde von B. Merk<sup>3</sup> und Alpers<sup>4</sup> die bekannte Jodoform- oder Oximbildung nach verschiedenen Methoden herangezogen. Man wägt dabei entweder das gebildete Jodoform als solches oder man bestimmt es durch Titration des überschüssig angewendeten Jods.

*Zum Nachweis der Acetessigsäure im Harn;* von L. Lindemann<sup>5</sup>. Bei der Nachprüfung der zum Nachweise von Acetessigsäure im Harn empfohlenen Methoden hat sich nach Verf. folgendes Verfahren als recht brauchbar erwiesen. Man säuert 10 ccm des zu untersuchenden Harns mit 5 Tropfen verdünnter Essigsäure (ca. 30 %ig.) an und setzt dann 5 Tropfen Lugolscher Lösung (1,0 Jod, 2,0 Jodkalium in 100,0 Wasser) zu, schüttelt gut durch und setzt dann 2 ccm Chloroform hinzu. Bei Gegenwart von Acetessigsäure wird der Chloroformauszug nicht gefärbt.

*Eine Modifikation zur Verdeutlichung der Gerhardt'schen Eisenchloridprobe auf Acetessigsäure im Harn;* von M. Jastrowitz<sup>6</sup>. Den auf Acetessigsäure zu prüfenden Urin schichtet man auf eine mit Wasser verdünnte Eisenchloridlösung, die schwerer als der Urin ist. Zu 6 ccm Wasser werden je nach dem mutmaßlichen spezifischen Gewichte des zu untersuchenden Harnes 6–10 Tropfen Eisenchloridlösung gegeben und durchgeschüttelt. Auf die Mischung wird mit einer Pipette etwa 1 g Harn aufgeschichtet. Bei starkem Ausfall der Reaktion wird man sogleich

1. Dtsch. med. Wochenschr. 1905, 610. 2. Rép. de Pharm. 1904, 210.  
3. Pharm. Ztg. 1905, 879. 4. Ebenda. 5. Münch. med. Wochenschr. 1905, 1386.  
6. Berl. klin. Wochenschr. 1905, 134.

den roten Ring gewahr, bei schwächerem Ausfall sieht man zu oberst eine dünne Schicht des weißgrauen Phosphates, und wenn man mit dem kleinen Finger leicht an das Glas schlägt, so gehen von ihr rote Wolken aus, die sich nach kurzem zu einem bald heller, bald dunkel gefärbten Ringe sammeln. O. Mayer<sup>1</sup> riet, an der alten Gerhardschen Reaktion mit Eisenchlorid auf Acetessigsäure festzuhalten. Man kann sie empfindlicher machen, wenn man als Reagens eine Mischung aus 5 ccm Eisenchloridlösung und 95 ccm 25 %iger Kochsalzlösung benutzt; um sich vor Täuschungen zu schützen, entferne man bei positivem Ausfalle in einer weiteren Harnprobe die Acetessigsäure durch 5 Minuten langes Kochen und wiederhole die Reaktion, die diesmal ausbleiben muß.

*Der Nachweis von Albumosen im Harn;* von P. Morawitz und R. Dietschy\*. Zum Nachweise von Albumosen im Harn wandten die Verf. auf Vorschlag von Hofmeister ein Verfahren an, das eine vollständige Entfernung des Eiweißes garantiert und zugleich die Sicherheit bietet, daß keine Albumosen aus Eiweiß abgespalten werden. 500 ccm Harn werden unter Toluol gesammelt und möglichst frisch verarbeitet. Der Harn wird mit saurem phosphorsauren Kalk schwach angesäuert und mit dem doppelten Volumen 96 %igen Alkohols 5—6 Stunden im Wasserbade am Rückflußkühler gekocht, wobei die Temperatur im Innern des Kolbens nicht über 80—90° steigen darf. Das Wasserbad darf nicht bis zum Sieden erhitzt werden. Nach dem Erkalten wird filtriert, das klare Filtrat auf dem Sandbade bei 50—60° abgedampft, bis der Alkohol vertrieben ist. Man engt zweckmäßig auf etwa 300 ccm ein. Der Harn wird dann mit Zinksulfat in Substanz gesättigt und mit etwas verdünnter Schwefelsäure (2 ccm auf 100 ccm Harn) versetzt. Die Lösung des Zinksulfates wird durch gelindes Erwärmen gefördert. Man filtriert und zieht den Niederschlag zur Entfernung des Urobilins 24 Stunden mit wasserfreiem Alkohol, der nach Bedarf mehrmals gewechselt wird, aus. Mit dem Wasserextrakt des Niederschlages wird zuletzt die Biuretreaktion angestellt. Albumosen fanden die Verf. nur bei fieberhaften Krankheiten und auch da nur in 37,5 % der Fälle.

*Eiweißbestimmung.* Die in ihrem Wert für physiologische Untersuchungen angezweifelte Stickstoffbestimmungsmethode nach Kjeldahl führt nach Sherman, Loughlin und Osterberg<sup>3</sup> immer zum Ziel, wenn man zu 20 ccm Schwefelsäure 0,7—1,0 g Quecksilber zufügt, nach dem Schäumen gelinde erwärmt, dann 10—15 g Kaliumsulfat zusetzt, kocht und nach dem Weißwerden der Masse das Kochen noch 1—2 Stunden fortsetzt.

*Über das Esbachsche Albuminometer;* von E. Cariani<sup>4</sup>. Verf. stellte vergleichende Bestimmungen nach der Wägemethode und der volumetrischen Methode von Esbach an und überzeugte sich hierbei,

1. Pharm. Ztg. 1905, 1001. 2. Arch. f. expt. Path. u. Pharm. 1906, Bd. 54, 88. 3. The Journal of the Amer. Chemic. Society 28, 367.

4. Commun. soc. med. di Modena; d. Bioch. Centralbl. 1905, 599.

daß kein Parallelismus zwischen den beiden Methoden besteht. Die Temperatur der Umgebung, die Verdünnung des Harnes, sein spezifisches Gewicht u. s. w. sind Faktoren, welche das Endresultat erheblich beeinflussen. Mithin gestattet das Albuminometer nicht einmal eine annähernde Schätzung des Eiweißgehaltes.

*Über ein neues Albuminometer;* von A. Renard<sup>1</sup>. Der Apparat, welcher vor allem bei der Analyse eiweißarmer Harnen Anwendung finden kann, besteht aus einem mit Fuß versehenen, geachteten Reagenzrohr, auf dessen Grunde sich eine emaillierte Scheibe befindet, die in ihrer Mitte einen schwarzen Punkt trägt. Zur Vornahme der Bestimmung filtriert man 100 ccm Harn klar ab, setzt 0,5 ccm einer vierfach stärkeren Quecksilberjodidjodkaliumlösung, als dem Tanretschen Reagenz entspricht, hinzu, wartet 2–3 Minuten, schüttelt um und gießt soviel von der trüben Flüssigkeit vorsichtig ohne Schaum in das Reagenzrohr, bis der schwarze Punkt eben unsichtbar wird. Die Höhe der Flüssigkeitssäule gibt dann direkt den Albumingehalt an. Enthält der Harn mehr als 0,5 g Eiweiß pro Liter, so ist er zuvor mit destilliertem Wasser entsprechend zu verdünnen.

*Über einen im normalen menschlichen Harn vorkommenden, schwer dialysierenden Eiweißabkömmling;* von E. Abderhalden und F. Pregl<sup>2</sup>. Um zu prüfen, ob sich Beziehungen zwischen den kolloidalen stickstoffhaltigen Harnbestandteilen des Harns und den Eiweißkörpern feststellen lassen, wurde eine Hydrolyse derselben durchgeführt. Es gelang, nach der Estermethode Leucin, Alanin, Glykokoll und Glutaminsäuren zu isolieren und die Anwesenheit von Phenylalanin durch die Reaktion mit Schwefelsäure und Kaliumchromat festzustellen. Auch Asparaginsäure dürfte vorhanden sein. Die Untersuchungen der Verf. beweisen, daß im normalen menschlichen Harn Verbindungen vorkommen, welche bei der Hydrolyse durch Säuren wenigstens einen Teil der im Eiweißmolekül vorhandenen Bausteine ergeben. Daß die isolierten Aminosäuren in fester Bindung vorhanden waren und nicht einzeln, beweist der Umstand, daß das Produkt dialysiert worden war und ferner durch Schütteln mit  $\beta$ -Naphthalinsulfochlorid keine Aminosäuren direkt nachgewiesen werden konnten.

*Formalinreaktion beim Diabetes-harn.* Setzt man nach Kasimir Strzyzowski<sup>3</sup> zum Zuckerharn 5% Formaldehyd. sol., so entsteht in vielen Fällen eine grün fluoreszierende Färbung, die um so intensiver erscheint, je mehr der Harn abnorme Stoffwechselprodukte (Aceton,  $\beta$ -Oxybuttersäure, Acetessigsäure u. s. w.) enthält. Bei Zimmertemperatur tritt die Färbung nach 24–48 Stunden auf, bei höherer Temperatur (50–60°) etwas früher, bei niedriger (0–10°) etwas später. Zahlreiche Beobachtungen haben Verf. zu der Annahme geführt, daß das Fehlen dieser Reaktion auf die leichte Form des Diabetes mellitus schließen läßt, während ihr Vorhanden-

1. Monit. scient. (4), 19, II, 832.  
46, 19.

3. Ther. Monatsh. 1905, 109.

2. Ztschr. physiol. Chem. 1905,

sein von übler Bedeutung ist. Bemerkenswert ist noch, daß die Ursache der Reaktion nicht auf das Vorhandensein der oben erwähnten abnormen Stoffwechselprodukte zurückzuführen ist.

*Verfahren zum Nachweis von Gallenfarbstoffen im Harn;* von Grimbert<sup>1</sup>. Verf. hat das Verfahren von Hammarsten zum Nachweis von Gallenfarbstoffen im Harn verbessert; er verfährt auf folgende Weise: Er versetzt den Harn mit Chlorbaryum und erwärmt den entstandenen Niederschlag einige Sekunden mit Alkohol, der 5 % Salzsäure enthält, auf dem Wasserbade. Enthält der Harn Gallenfarbstoffe, so färbt sich der Alkohol blaugrünlich bis grün. Ist die Färbung undeutlich, so setzt man 2 Tropfen Wasserstoffperoxydlösung (10 Vol.-%ig) hinzu und erwärmt abermals; die Grünfärbung wird dann in völliger Deutlichkeit eintreten.

*Gallenfarbstoffe im Harn* weist Wilh. Preßlich<sup>2</sup> nach, indem er dem in einem Spitzglase befindlichen Harn einige Tropfen rauchende Salpetersäure zusetzt. Bei Gegenwart von Bilirubin nimmt sofort die ganze untere Hälfte der Flüssigkeit eine smaragdgrüne Farbe an, die sich beim Umrühren der ganzen Flüssigkeit mitteilt. Angestellte Versuche haben ergeben, daß diese Probe nicht allein für Gallenfarbstoffe eine spezifische, sondern auch eine sehr empfindliche ist. Dazu kommt noch, daß die Beobachtung der grünen Farbe des oxydierten Bilirubin sehr erleichtert ist, da durch 15–20 Tropfen des Reagens 200–300 ccm Harn durchweg grün gefärbt werden.

*Die Gmelinsche Reaktion zum Nachweis der Gallenfarbstoffe* ist nach Fr. Spallitta<sup>3</sup> am besten in folgender Weise anzustellen: 15 ccm der gallehaltigen Flüssigkeit werden mit 5 ccm 50 %iger Salzsäure im Dampfbade gleichmäßig unter Umrühren erwärmt. Bei 35° etwa beginnt die ursprünglich blaßgelbe oder grünliche Lösung dunkler grün zu werden bis zu 50°, dann blau (55°), violett (60°), rot (65°), orange (70°), endlich grün, entsprechend der Bildung von Mäly Cholesterin.

*Zur Bestimmung der Glukuronsäure;* von B. Tollens<sup>4</sup>, sowie von C. Neuberg<sup>5</sup>.

*Zur Kenntnis des Gonosanharne* veröffentlichte J. Varges<sup>6</sup> eine Arbeit. Nach der chemisch-physiologischen Untersuchung der Gonosanharne ruft der Genuß von Gonosan Änderungen in der Zusammensetzung des Harns nicht hervor; schädigende Einflüsse auf den Organismus sind ausgeschlossen. Von den beiden Bestandteilen des Gonosans, Sandelöl und Kawaharz, ließ sich ersteres oder seine Abbauprodukte im Harne nicht nachweisen, dagegen scheinen die Säuren des Kawaharzes unverändert im Harn wieder aufzutreten; ihrer starken Desinfektionskraft ist im Verein mit der anästhesierenden Wirkung der gute Erfolg der Gonosankuren zuzuschreiben.

1. Journ. de Pharm. et de Chim. 1905, 473.

Wochenschr. 1905, 220.

f. physiol. Chem. 44, 388.

1905, Nr. 45.

3. Zentralbl. f. Phys. 18, 91.

5. Ebenda 45, 188.

2. Münch. med.

4. Ztschr.

6. Med. Klinik

*Über das Stickstoffvolum, das durch Einwirkung von alkalischer Natriumhypobromitlösung auf Harnstoff entwickelt wird;* von J. Marshall und L. A. Ryan<sup>1</sup>. Verff. prüften das Verhalten einer alkalischen Natriumhypobromitlösung betreffs des Stickstoffvolums, welches von gleichen Harnstoffmengen unter ganz denselben Bedingungen abgegeben wird. Weder innerhalb 2—3 Minuten, noch innerhalb 43—168 Stunden wurde der theoretische Stickstoffwert erhalten. Auch wenn die Versuche unter den gleichen Verhältnissen vorgenommen wurden, fehlte jede Übereinstimmung in den Resultaten.

*Über die volumetrischen Methoden zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure, der Purinbasen und der Eiweißkörper im Harne;* von A. Jolles<sup>2</sup>. Verff. gab einen zusammenfassenden Bericht über die Oxydationsversuche mit Harnsäure, Purinbasen und Eiweißkörpern unter Bezugnahme auf seine früher erschienenen Publikationen und mit spezieller Berücksichtigung der quantitativen Bestimmung dieser Substanzen im Harne, wobei Verff. auf eine Reihe von anderer Seite ausgeführter bestätigender Kontrollarbeiten hinwies.

*Zur Bestimmung der Harnsäure im Harn* empfiehlt B. Merk<sup>3</sup> an Stelle der bisher üblichen Methoden, welche die Isolierung der Harnsäure voraussetzen, ein kürzeres Verfahren mit Hilfe von Jodsäure bzw. deren Anhydrid, welche noch sehr kleine Mengen Harnsäure durch Jodausscheidung erkennen und quantitativ bestimmen lassen. Man säuert den event. verdünnten Harn mit etwas Weinsäure- oder Zitronensäurelösung an, gibt sehr verdünnte Jodsäurelösung hinzu, läßt kurze Zeit stehen und schüttelt das ausgeschiedene Jod mit Chloroform aus. Letzteres wird dann mit Wasser gewaschen, um etwa überschüssige Jodsäure zu entfernen, dann mit Jodkalium enthaltendem Alkohol verdünnt und nach Zusatz löslicher Stärke mit Thiosulfat titriert.

*Die Bestimmung der Harnsäure und Purinbasen im menschlichen Harne* kann nach M. Krüger und J. Schmid<sup>4</sup> so geschehen, daß zunächst mit Kupfersulfat-Bisulfatlösung gefällt, dann der Niederschlag mit Natriumsulfid zersetzt wird. Aus dem mit Schwefelsäure angesäuerten, eingengten Filtrat läßt man die Hauptmenge der Harnsäure auskristallisieren und oxydiert den Rest mit Braunstein in essigsaurer Lösung. Nach Entfernung des Mangans durch Ammoniak und Ammonkarbonat wird die mit Schwefelsäure neutralisierte Flüssigkeit nochmals mit Kupferreagens gefällt; dieser Niederschlag gibt den Gehalt an Purinbasen. Verff. glauben, daß dies Verfahren dem mit ammoniakalischer Silberlösung an Genauigkeit ebenbürtig ist und es an Schnelligkeit übertrifft.

*Ein Purinometer zur Bestimmung des Gesamtgehaltes von Purin im Harn* hat W. Hall<sup>5</sup> konstruiert; es beruht auf der Fällbarkeit

1. Univ. of Pennsylvania Med. Bull., Bd. 18, 201; d. Biochem. Centralbl. 1905, 415. 2. Ber. d. D. pharm. Ges. 14, 454. 3. Pharm. Ztg. 1905, 791. 4. Ztschr. f. physiol. Chem. 45, 1. 5. Med.-technol. Journ. 1905, Nr. 9; Pharm. Ztg. 1905, 695, Abbild.

der Purinkörper durch ammoniakalische Silbernitratlösung; aus dem Volum der Fällung, die in einer graduierten Röhre mit Hahn erfolgt, läßt sich der Purinstickstoff berechnen.

*Über die Gruppe von stickstoff- und schwefelhaltigen organischen Säuren im normalen Menschenharn;* von St. Bondzýnski, St. Dombrowski und K. Panek<sup>1</sup>. Zu der bereits früher beschriebenen Alloxyproteinsäure fanden Verff. jetzt noch eine neue stickstoff- und schwefelhaltige Säure, die *Autoxyproteinsäure*. Die Unterschiede zwischen Oxyproteinsäure und Autoxyproteinsäure treten nicht nur in den physikalischen Eigenschaften und im chemischen Verhalten der Salze beider Säuren, sondern auch in ihrer Zusammensetzung auf. Die alloxyproteinsauren Salze unterscheiden sich nicht nur von den oxyproteinsauren durch ihre geringere Löslichkeit in Alkohol, sondern die Lösung des Baryumsalzes ist auch optisch inaktiv und wird mit Eisenchlorid nicht gefällt. Die freie Alloxyproteinsäure ist sowohl in Wasser wie in Alkohol löslich und wird aus der Alkohollösung auch durch Äther gefällt.

*Über einen neuen stickstoffhaltigen Bestandteil des normalen Menschenharns;* von P. Hári<sup>2</sup>. Aus der Phosphorwolframsäurefällung von normalem Harn resultierte nach Behandlung mit Alkohol und Äther ein hellgelber Syrup, der ein Kadmium-, Zink- und Silbersalz lieferte. Die diesen Salzen zugrunde liegende Säure ist wesentlich verschieden von der Oxyproteinsäure, der Alloxyproteinsäure und von der Uroferrinsäure. Genauerer läßt sich indes über ihre Konstitution noch nicht aussagen.

Bei der *Folinschen Harnstoffbestimmung*, die auf der Überführung der Harnstoffe in Ammoniumkarbonat mittels geschmolzenen Magnesiumchlorids beruht, ersetzte L. G. de Saint-Martin<sup>3</sup> letzteres durch Lithiumchlorid, da beim Austreiben des Ammoniaks die entstehende Magnesia störte.

*Hydrochinon in einem Diabetikerharn* fand F. Gigli<sup>4</sup>. Der Harn war wenig gefärbt, nicht ganz klar und von saurer Reaktion. In Berührung mit der Luft färbte er sich an der Oberfläche braun, besonders stark nach Zusatz von Alkali. Bei der Behandlung mit Natriumhypobromit oder mit einem Oxydationsmittel nach dem Alkalisieren wurde die Färbung gleichmäßig dunkel. Mit Fehlingscher Lösung gab der Harn eine stark rot gefärbte Flüssigkeit unter spurweiser Abscheidung von Kupferoxydul. Dagegen wurde beim Kochen mit basisch salpetersaurem Wismut und Natronlauge das Wismut nicht geschwärzt und mit Phenylhydrazinchlorhydrat und essigsäurem Natrium wurden keine Glykosazonkristalle erhalten. Traubenzucker war also nicht vorhanden. Die leicht oxydierbare Substanz konnte aus dem Harn sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung leicht durch Ausschütteln mit Äther abgeschieden werden und hinterblieb nach dem Verdunsten in dünnen stern- und fächer-

1. Ztschr. f. physiol. Chem. 1905, 46, 88.

2. Ebenda 46, 1.

3. Soc. Biol. 58, 89.

4. Chem.-Ztg. 1905, 1084.

förmigen Kriställchen, die wenig in kaltem, gut in warmem Wasser löslich waren und dem Wasser saure Reaktion erteilten. Die wässrige Lösung wurde mit Alkalien gelbrot; nach Zufügung eines Oxydationsmittels wurde die ganze Lösung stark rot. Kaliumpermanganat wurde reichlich entfärbt, nahm aber nach dem Alkalischemachen die gewöhnliche rote Farbe trotzdem an. Aus Neßlers Reagens wurde unter Rotfärbung eine kleine Menge Quecksilber reduziert. Aus ammoniakalischer Silberlösung wurde sofort freies Silber als schwarzes Pulver gefällt. Mit basischem Bleiacetat fiel ein weißer Niederschlag, mit neutralem nicht; mit Millons Reagens fiel ein gelber, später rot werdender Niederschlag. Hieraus ist zu schließen, daß es sich um eine Verbindung des Hydrochinons mit einer Boedeckerschen Alkaptensäure, vielleicht mit der von Neubauer und Vogel als Uroleucinsäure bezeichneten, gehandelt hat.

*Zur Methodik des Indikannachweises im Harn;* von A. Gürber<sup>1</sup>. Statt des von Obermayer angewandten Eisenchlorids empfiehlt Verf., zur schnell orientierenden Indikanbestimmung dem Harn Osmiumsäure zuzusetzen. Bei Anwesenheit von Indikan tritt dann je nach der vorhandenen Menge eine violette oder rein blaue Färbung der Probe ein. An Empfindlichkeit ist diese Probe der Obermayerschen nicht überlegen.

*Zum Nachweis von Indikan im Harn* führt Otto Mayer<sup>2</sup> die Obermayersche Probe folgendermaßen aus: In einen Zylinder gibt man 2 ccm Chloroform, 10 ccm Harn und 10 ccm einer Mischung von 30 Tropfen Liquor Ferri sesquichlorati und 100 ccm rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1,19) entsprechend 36% Chlorwasserstoff, mischt durch und läßt etwa 5 Minuten stehen. Nach dieser Zeit pflegt die Reaktion beendet zu sein. Man dreht nun unter Vermeidung heftigen Schüttelns den Zylinder öfters um und läßt das Chloroform zu Boden sinken. Dieses schüttelt man nach dem Abgießen der überstehenden Säuremischung mit Wasser, wodurch eine Chloroformschicht von rein blauer Farbe erhalten wird. Die Stärke der letzteren hängt von der Menge des vorhandenen Indikans ab, und dementsprechend ist auch der Absorptionsstreifen zwischen C und D mehr oder minder scharf.

*Quantitative Indikanbestimmung im Harne mit dem Meisling-schen Kolorimeter;* von H. P. T. Oerum<sup>3</sup>.

*Bestimmung von Krotonsäure im Harn;* von J. H. Ryffel<sup>4</sup>. Das Verfahren besteht darin, daß der Harn mit Natriumhydroxyd und Ammoniak gekocht wird, um Schäumen zu verhindern, dann mit Schwefelsäure im Wasserdampfstrom destilliert und die übergehende Krotonsäure durch Sättigung mit Brom bestimmt wird. Das überschüssige Brom wird auf jodometrischem Wege zurücktitriert.

1. Münch. med. Wochenschr. 1905, 1578.

2. Pharm. Ztg.

1905, 742. 3. Ztschr. f. physiol. Chem. 45, 459.

4. Proc. phy-

siol. Soc. 56, und Journ. of physiol. 32; d. Biochem. Centralbl. 1905, 266.



*Untersuchungen über die Ausscheidung und den Nachweis des  $\beta$ -Naphthols im Harn;* von G. Edlefsen<sup>1</sup>. Nach Einführung kleiner Dosen (0,5—0,75 g) Naphtalin erscheint das  $\beta$ -Naphthol größtenteils als Glukuronsäure, zu einem kleineren Teile als Ätherschwefelsäure im Harn. Die Anwesenheit der  $\beta$ -Naphtholglukuronsäure wird bewiesen 1. durch den Eintritt einer intensiven Rotfärbung des Harns auf Zusatz von Eisessig und Natriumnitrit, 2. durch die Entstehung von  $\beta$ -Naphtochinon bei der Behandlung des Harns mit Salzsäure und Chlorkalk, 3. durch das Auftreten einer blauen Fluoreszenz nach Zusatz von Ammoniak oder Kalilauge zum Harn. Dafür spricht auch 4. das Freiwerden einer größeren Menge von  $\beta$ -Naphthol beim Kochen mit wenig Eisessig und schon bei Einwirkung von Eisessig in der Kälte. Nach Einführung von Benzonaphthol in kleinen und mittleren Dosen (0,6—0,9—1,2 g) wird das  $\beta$ -Naphthol nicht als Glukuronsäure, sondern immer nur als Ätherschwefelsäure ausgeschieden. Zu seinem Nachweise ist die vorherige Zerlegung dieser Verbindung erforderlich, die sich in der Regel nur durch Kochen mit Salzsäure, in einzelnen Fällen jedoch auch teilweise durch Kochen mit Eisessig bewirken läßt. Das frei gewordene  $\beta$ -Naphthol läßt sich der sauren Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Äther entziehen und in der ätherischen Lösung nach deren Vermischung mit verdünntem Alkohol durch die Behandlung mit Chlorkalk und die nachfolgende Resorcinprobe mit Sicherheit und ohne Schwierigkeit auch in der kleinsten Harnmenge nachweisen. Nach kleinen Dosen  $\beta$ -Naphthol (0,3—0,5 g) findet man nur ausnahmsweise  $\beta$ -Naphtholglukuronsäure in geringer Menge im Harn. Der größte Teil des  $\beta$ -Naphthols wird als Ätherschwefelsäure ausgeschieden.

*Pyramidonharn.* In 25% der Fälle, bei denen Pyramidonsalicylat bezw. -camphorat zur Anwendung gelangte, beobachtete Apert<sup>2</sup> Rotfärbung des Harns. Untersuchung auf Eiweiß und solche mit dem Spektroskop auf Blutfarbstoff ergaben negatives Resultat; auch ließ sich der rote Farbstoff mit Chloroform ausschütteln. Da ein Blutgehalt deshalb ausgeschlossen war, mußte die Rotfärbung durch Bildung von Rubazonsäure (Knorr) gedeutet werden, zumal dieselbe erst kurze Zeit nach dem Wasserlassen durch Oxydation an der Luft auftrat. Synthetisch ist die Rubazonsäure aus dem Pyramidon noch nicht hergestellt worden, so daß die Frage ihrer Entstehung im menschlichen Organismus noch nicht aufgeklärt ist.

*Der Nachweis der Salicylsäure im Harn* kann nach einer Mitteilung von V. Ducceschi<sup>3</sup> mißlingen, wenn reichlich Milchsäure vorhanden ist. Zur Vermeidung dieser Fehlerquelle soll der Ätherextraktion eine Fällung mit neutralem Bleiacetat vorangehen, wobei die Milchsäure in das in Äther unlösliche Bleisalz übergeführt wird.

1. Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 1905, Bd. 52, 429.  
Weekbl. 1905, 112; d. Pharm. Centralb. 1905, 336.  
Chem. 1905, 456.

2. Pharm.  
3. Ztschr. f. analyt.

*Salicylglukuronsäure, eine neue im Organismus sich bildende Verbindung der Salicylsäure*, hat A. Baldoni<sup>1</sup> nach Verfütterung von Natriumsalicylat an Hunde im Harn derselben nachgewiesen. Schmp. 178°.

*Hemmung der Nylanderschen Zuckerreaktion bei Quecksilber und Chloroformharn* beobachtete H. Bechold<sup>2</sup>. Die Quecksilberharn rührten von Bakteriologen her, die häufig die Hände mit Sublimatlösung waschen, bezw. von mit Quecksilber behandelten Syphilitikern. Auch bei Chloroformharn wurde eine stärkere Hemmungswirkung der Nylanderschen Zuckerreaktion beobachtet. Die Zuckerprüfung mit Fehlingscher Lösung oder nach Trommer wird dagegen durch Quecksilber und Chloroform nicht beeinflusst. Bei der Zuckerprüfung gilt es im allgemeinen als Regel, sich mit einem positiven Befunde nicht zu begnügen, sondern auch noch nach anderen Verfahren zu untersuchen, ob wirklich Zucker vorliegt; bei negativen Befunden pflegt man sich hingegen auf eine Prüfungsmethode zu beschränken. Aus der Mitteilung des Verf.s ergibt sich, daß das nicht zulässig ist. Es ist jeder auf Zucker zu untersuchende Harn nach zwei verschiedenen Methoden zu prüfen, gleichgültig ob man bei der ersten Prüfung Zucker fand oder nicht.

*Zu der Zuckerprobe mit Nitropropiol-Tabletten* machte Amrein<sup>3</sup> folgende Bemerkungen: Nach der Gebrauchsanweisung der Fabrikanten Hollfelder, Rhiem & Co. soll man eine Nitropropiol-Tablette in etwa 10 ccm Wasser lösen und mit 10 Tropfen Harn mindestens 3—5 Minuten lang kochen. Es entsteht bei Gegenwart von Harnzucker eine indigoblaue Färbung von gebildetem Indigo. Da jedoch nach Verf. die Probe bei alten Harnen auch bei Abwesenheit von Harnzucker positiv ausfällt, so soll man 5 ccm des Harns zuvor mit 5—6 Tropfen Bleiessig schütteln und filtrieren und erst von dem Filtrat 10 Tropfen zur Nitropropiol-Probe verwenden.

*Der qualitative Nachweis von Zucker nach W. S. Haines*; von J. Strasburger<sup>4</sup>. Man löst 2 g reines Kupfersulfat in 15 ccm destilliertem Wasser, fügt 15 ccm reines Glycerin hinzu und mischt das Ganze mit 150 ccm 5% iger Kalilauge. Zum Gebrauche erhitzt man 4 ccm der Lösung zum Kochen, fügt einige Tropfen des zu untersuchenden Urins hinzu und kocht wieder. Bei Anwesenheit von viel Zucker tritt der rote Niederschlag rasch auf; ist wenig Zucker vorhanden, so kann man bis zu 10 Tropfen Urin anwenden und bis zu 2 Minuten kochen. Die Lösung kann längere Zeit aufbewahrt werden, ohne zu verderben. Der Urin wird stark verdünnt, wodurch in der Regel andere reduzierende Substanzen als Zucker unschädlich gemacht werden.

*Die Brauchbarkeit der Orcinreaktion nach Neumann für die Zuckerbestimmung des Urins*; von G. Mann<sup>5</sup>. Verf. prüfte die

1. Chem.-Ztg. 1905, 1278.

2. Ztschr. f. physiol. Chem. 1905, 46, 871.

3. Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1905, 65.

4. Dtsch.

med. Wochenschr. 1905, 612.

5. Berl. klin. Wochenschr. 1905, 231.

von Neumann modifizierte Orcinreaktion auf ihre Brauchbarkeit für zuckerhaltigen und normalen Harn und fand, daß dieselbe so fein ist, daß sie noch bei einem Gehalt von 0,1 % Zucker einen deutlich positiven Ausfall gibt. Da bei Anwesenheit von Dextrose eine andere Farbe im amyalkoholischen Auszug auftritt als bei Lävulose, so kann mit der Reaktion gleichzeitig festgestellt werden, welche von beiden Zuckerarten in jedem Falle vorliegt.

*Über die Gärungsprobe zum Nachweis von Zucker im Harn;* von E. Salkowski<sup>1</sup>. Verf. riet, stets jeden zur Untersuchung kommenden Harn zunächst auf seine Reaktion zu prüfen und, falls er alkalisch reagiert, ihn leicht anzusäuern und einmal aufzukochen. Ferner empfiehlt Verf., die Gärprobe nicht über 20—22 Stunden auszudehnen und zum Schluß, um die in der Flüssigkeit absorbierte Kohlensäure auszutreiben, das ganze Gärungsröhrchen in einem mit Wasser gefüllten Becherglas auf ca. 38° zu erhitzen. Auf diese Weise bekäme man selbst dann noch unzweideutige Resultate, wenn der Harn nur  $\frac{1}{10}$  % Traubenzucker enthält.

*Eine Zuckerbestimmung im Harn ohne Reagens* läßt sich nach Sabrazès<sup>2</sup> auf Grund des Karamelgeruchs anstellen, den zuckerhaltiger Harn bei schneller Erhitzung annimmt.

*Zur Bestimmung von Zucker im Harn mit Fehlingscher Lösung* riet H. W. Kröger<sup>3</sup>, sowohl Harn als auch Titerflüssigkeit zu verdünnen; J. Lorenzen<sup>4</sup> empfahl, die Titration im Kölbchen auszuführen und die Endreaktion gegen das Tageslicht zu beobachten.

*Eine einfache und genaue Methode zur Zuckerbestimmung im Harn;* von J. Bilinski<sup>5</sup>. Ein bestimmtes Quantum einer Fehlingschen Lösung von bekanntem Gehalt wird mit so viel mit Urannitrat geklärtem Zuckerharn versetzt, daß beim Erhitzen sämtliches CuO reduziert wird. Durch Zusatz einiger Tropfen Uranlösung (4:100) zu der Mischung von Harn und Fehlingscher Lösung wird dieser Punkt leicht erkannt, da nach beendeter Reduktion des CuO bei Gegenwart der kleinsten überschüssigen Zuckermenge auch Uran reduziert wird und dem Cu<sub>2</sub>O eine grüne bzw. bräunliche Färbung verleiht. Mit Uranlösung konservierter Harn verliert auch nach wochenlangem Stehen nichts von seinem Zuckergehalte. Durch den Uranzusatz werden auch Harnfarbstoffe und Eiweiß ausgefällt.

*Zur jodometrischen Bestimmung von Zucker im Harn* benutzt F. Ranwez<sup>6</sup> eine sich selbst auf den Nullpunkt einstellende Druckbürette, die mit  $\frac{1}{5}$ -N-Natriumhyposulfitlösung angefüllt ist, deren Nullpunkt einer Glykosemenge von 9 % entspricht, und die dementsprechend eingeteilt ist. Verf. verfährt so: Eine Mischung von 20 ccm Fehlingscher Lösung mit 1 ccm des zu untersuchenden Harnes läßt man  $1\frac{1}{2}$  Minute kochen, gießt durch ein mit Bims-

1. Berl. klin. Wochenschr. 1905, No. 44 a. 2. Bull. des sc. pharm. 1905, No. 6; d. Pharm. Ztg. 1905, 569. 3. Pharm. Ztg. 1905, 372.  
4. Ebenda 316. 5. Monatsch. f. Chem. 26, 133. 6. Ann. Pharm. 1905, 11, 6; d. Chem.-Ztg. 1905, Rep. 153.

steinpulver versehenes Faltenfilter und wäscht mit heißem Wasser. Dann werden 10 g Natriumbisulfat zugefügt und das Ganze erkalten gelassen. Nach Zusatz von 5 ccm 40 %iger Jodkaliumlösung bildet sich ein starker gelber Niederschlag; es werden nun einige Tropfen Stärkelösung hinzugefügt, wodurch Blaufärbung der Flüssigkeit eintritt. Darauf wird vorsichtig mit der  $\frac{1}{2}$ -N-Hyposulfitlösung titriert, bis völlige Entfärbung eingetreten ist. Auf der Bürette läßt sich dann sofort der Prozentgehalt an Glykose ablesen.

*Glykosebestimmung im Harn.* Visser<sup>1</sup> kritisierte die Soxhletsche Methode unter Verwendung der Fehlingschen Lösung abfällig. Als Hauptnachteil betrachtet er den Umstand, daß die Zuckerlösung verschieden lange mit der Kupferlösung erwärmt wird, während Pflüger gerade nachgewiesen hat, daß die Reduktion der letzteren im engen Zusammenhange mit der Dauer des Erhitzens steht. Er zieht deshalb die ursprüngliche Allihnsche Methode vor, da bei dieser der gerügte Übelstand fortfällt, der Analytiker in gewissen Grenzen auch unabhängig von dem Titer der Kupferlösung ist. Sich stützend auf die Versuche Pflügers, bringt er direkt das getrocknete Kupferoxydul zur Wägung, berechnet aus diesem das Kupfer bezw. die Glykose. Da das Glühen des Röhrchens fortfällt, so hat diese Methode den Vorteil, daß das Röhrchen auch aus leicht schmelzbarem Glase angefertigt, und das mühsam herzustellende Asbestfilter durch ein schnell und klar filtrierendes Wattebüschchen ersetzt werden kann. Durch schwaches Ansaugen läßt sich das Filtrieren beschleunigen. Bei diesem ist stets darauf zu achten, daß die Röhre Flüssigkeit enthält, da sonst ein trübes Filtrat resultiert. Nach der Filtration wird das Filter zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther ausgewaschen, zuletzt aber zwischen 100—105° getrocknet und gewogen. Verf. zieht diese gewichtsanalytische Zuckerbestimmung weil Zeit ersparend der maßanalytischen vor.

*Die Zuckerbestimmung im Harn nach der Pavyschen Ammoniak-kupfermethode* wurde von Sahli<sup>2</sup> empfohlen, nachdem er das Verfahren in folgender Weise technisch vervollkommen hat. Man bedient sich einer Lösung von 4,158 g reinem Kupfersulfat in 500 ccm Wasser und einer zweiten von je 20,4 g Seignettesalz und Ätzkali in einem Gemisch von 300 g Ammoniak (spez. Gew. 0,88) und Wasser ad 500 ccm. Man mischt dann zum Gebrauch je 5 ccm von Lösung 1 und 2 und erhält damit 10 ccm einer Flüssigkeit, von welcher 10 ccm 0,005 g Glykose entsprechen. Zur Ausführung der Titration werden in einem Erlenmeyer-Kölbchen von 75 bis 100 ccm Inhalt 10 ccm der oben beschriebenen Pavyschen Lösung resp. je 5 ccm der Lösung 1 und 2 genau abgemessen und 30 ccm Wasser hinzugefügt. Das Kölbchen wird nun erhitzt bis zum deutlichen, aber nicht zu starken Sieden. Dann setzt man vorsichtig

1. Pharm. Weekbl. 1905, 121; d. Pharm. Centralh. 1905, 874.

2. D. med. Wochenschr. 1905, No. 36; d. Pharm. Ztg. 1905, 844.

von dem verdünnten Harn der Kupferlösung zu (das Sieden darf dabei nicht unterbrochen werden), bis völlige Entfärbung der siedenden Flüssigkeit eingetreten ist. Die notwendige Verdünnung des Harnes richtet man so ein, daß die Versuchsmischung etwa  $\frac{1}{2}$ —1 pro Mille Zucker enthält, daß man also etwa 5—10 ccm verdünnten Harnes auf je 10 ccm Pavyscher Lösung nötig hat. Die Anwendung destillierten Wassers bei allen Operationen ist nötig, weil kalkhaltiges Wasser Trübungen verursacht, welche die Endreaktion verschleiern. Auch wenn der Harn reichlich Phosphate enthält oder an sich schon stark gefärbt erscheint, ist die Endreaktion vielfach schwer zu erkennen. Man versetzt in solchem Falle die Harnmischung mit einem Tropfen Alkali, erwärmt und filtriert von den ausgefallenen Phosphaten ab. Auch Filtration des unverdünnten aber stark gefärbten Harnes durch Tierkohle ist zu empfehlen.

H. Oerum<sup>1</sup> berichtete über zwei *neue Methoden zur quantitativen Zuckerbestimmung*, die hauptsächlich für klinische Zwecke geeignet sein sollen. Bei dem einen Verfahren wird die zuckerhaltige Flüssigkeit (Urin) mit Fehlingscher Lösung gekocht, das abgeschiedene Kupferoxydul nach dem Auswaschen in Salpetersäure gelöst und die entsprechend verdünnte Lösung mittels des Meislingerschen Kolorimeters geprüft. Bei dem anderen Verfahren verdünnt man 20 ccm der Sachsesseschen Quecksilberjodid-jodkaliumlösung mit 80 ccm Wasser, erhitzt zum Kochen und setzt das Kochen nach dem Zusatze von 5 ccm der Zuckerlösung, welche jedoch weniger als 1,3 % Zucker enthalten muß, noch einige Minuten fort. Das abgeschiedene Quecksilber wird hierauf aus der noch heißen Flüssigkeit abfiltriert und zur Entfernung der Phosphate und des Quecksilberjodides mit warmer 1 % iger Salzsäure und schließlich mit Wasser ausgewaschen. Darauf löst man das Quecksilber in Salpetersäure, verdünnt mit etwa 250 ccm Wasser und titriert das Quecksilber mit  $\frac{1}{10}$ -N-Rhodan ammonium.

*Über Nachweis und Bestimmung von Glykose im Harn* veröffentlichte E. Pflüger<sup>2</sup> in Gemeinschaft mit B. Schöndorff und Fr. Wenzel eine kritische Studie. Nach den Verff. gab mehr als die Hälfte normaler, d. h. zuckerfreier Harnes die Nylander'sche Reaktion. Dagegen bewährte sich die Probe von Worm-Müller vorzüglich. Das Wesentliche dieser Probe besteht nicht darin, daß Reduktion eintritt oder ausbleibt, sondern daß nicht die braunrote, vielmehr die ziegelrote Farbe des ausgeschiedenen Kupferoxyduls beweisend ist. Die Trommersche Probe zeigt zuverlässig Zucker an, wenn sich schon vor dem Kochen der Mischung Kupferoxydul ausscheidet; sonst ist die Reaktion zweideutig. Bei der Polarisation wurde zuweilen Rechtsdrehung beobachtet, ohne daß der Harn die Worm-Müllersche Probe lieferte. Die Kontrolle der Polarisation durch Reduktion sichert am besten vor Irrtum. Auch die Gärungsprobe ist nach den Verff. nicht verlässlich. Abgesehen von der Kohlensäure, die zuckerhaltiger Harn gelöst ent-

1. Ztschr. f. anal. Chem. 1904, 356.      2. Pflügers Archiv 105, 121—175.

hält, und derjenigen, die jede Hefe auch ohne Zuckerzusatz entwickelt, wurden auch aus normalen Harnen beträchtliche Mengen von Kohlensäure erhalten.

Eine rasch ausführbare gasometrische Bestimmung von Zucker im Harn hat E. Riegler<sup>1</sup> auf folgender Gleichung aufgebaut:  $C_6H_{12}O_6 + 8KMnO_4 = 4K_2CO_3 + 2CO_2 + 8MnO_2 + 6H_2O$ , indem er die nach der Oxydation durch Schwefelsäure frei gemachte Kohlensäure volumetrisch bestimmte. Wegen der sonst im Harn enthaltenen, Kohlensäure liefernden Substanzen muß man einen Korrektionswert berechnen, indem man von 7,5  $\frac{1}{1000}$  der ccm-Zahl des 24stündigen Harns abzieht und den so erhaltenen Wert von den in 1 ccm Harn enthaltenen mg Zucker absetzt.

Ein neues Gärungssaccharometer konstruierte G. Fromme<sup>2</sup>, das sich von anderen bisher üblichen durch einen Hartgummikappenverschluß unterscheidet, sowie durch die Graduierung auf dem längeren Schenkel des U-Rohres selbst. Es soll sich einfach handhaben lassen, leicht zu reinigen sein und genaue Resultate liefern.

Das Gärungssaccharoskop, ein neuer Apparat zur quantitativen Zuckerbestimmung; von H. Citron<sup>3</sup>. Der Apparat beruht auf dem Prinzip des Gewichtsverlustes, den ein zuckerhaltiger Harn durch vollständige Vergärung erleidet; und zwar hat Verf. das densimetrische Prinzip bei seinem Apparat zur Anwendung gebracht. Das Aräometer zeichnet sich durch eine große Skalenlänge aus, und die Ablesung, welche in der trüben Harnhefesususpension nicht genau ausgeführt werden kann, ist nach außen verlegt worden. Durch das Prinzip der verstellbaren Skala wird die Messung und nachträgliche Umrechnung vor und nach der Vergärung unnötig gemacht. Die Skala läßt die Zuckerprozentzahlen von 0—10 in  $\frac{1}{10}$  %-Teilungen direkt ablesen. Ferner ist an dem aus Messing hergestellten Aräometerzylinder eine Vorrichtung angebracht, das Urinhefegemisch exakt durchzumischen und die notwendige Temperaturkorrektur vorzunehmen.

Die quantitative Zuckerbestimmung im Harn nebst Beschreibung eines neuen Gärungs-Saccharo-Manometers; von B. Wagner<sup>4</sup>. Der Apparat beruht auf demselben Prinzip, wie der Lohnsteinsche, soll weniger zerbrechlich sein als dieser und bietet den Vorteil, daß bei ihm die Gärungsflüssigkeit mit dem Quecksilber nicht in Berührung kommt.

Über den Eisengehalt in Zuckerharnen; von S. Zucchi<sup>5</sup>. Verf. konnte die Angabe von Neumann und Mayer, wonach in diabetischen Harnen das Verhältnis zwischen ausgeschiedener Tageseisenmenge und Tageszucker menge konstant ist, und auf je 100 g Zucker etwa 2,5 mg Eisen kommen, nicht bestätigen. Er fand beispielsweise auf je 100 g 3,36, 2,08 und 1,75 mg Eisen.

1. Bull. Soc. d. Scienc. de Bukarest 13, 20; d. Chem. Centralbl. 1904, II, 370. 2. Vierteljahrsschr. f. prakt. Pharm. 1905, 400, Abbild. 3. D.

med. Wochenschr. 1905, No. 44; d. Biochem. Centralbl. 1905, 534

4. Apoth.-Ztg. 1905, 993, Abbild.

5. Ztschr. physiol. Chem. 1905, 171.

*Über die Fällbarkeit des Fruchtzuckers durch Bleiessig im Harn;* von R. und O. Adler<sup>1</sup>. Verff. fanden, daß Laevulose sowohl in normalem als auch in pathologischem Harn bei Fällung mit Bleiessig im Niederschlage teilweise, mitunter in recht beträchtlicher Menge zurückbehalten wird.

*Zur Kenntnis der Fructosurie;* von O. Neubauer<sup>2</sup>. Verf. nimmt auf Grund seiner Versuche an, daß bei der reinen Fructosurie ein einfacher Übergang des dargereichten Fruchtzuckers in den Harn stattfindet, daß dagegen bei gemischter Melliturie im Organismus eine teilweise Umwandlung des Traubenzuckers in Fructose stattfindet, da eingeführter Fruchtzucker zwar gut verbrennt, eingeführter Traubenzucker hingegen z. T. in unveränderter Form, z. T. als Fruchtzucker ausgeschieden wird.

*Über den Nachweis der Pentosen im Harn;* von A. Jolles<sup>3</sup>. Verf. empfiehlt zum sicheren Nachweis der Pentosen im Harn folgendes Verfahren: 10–20 ccm Harn werden mit entsprechenden Mengen essigsaurem Natrium und Phenylhydrazin versetzt, ca. 1 Stunde im Wasserbade gekocht, dann etwa 2 Stunden lang in kaltem Wasser stehen gelassen. Der entstandene Niederschlag wird auf ein Asbestfilter gebracht, einmal mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann Filter samt Inhalt in ein Destillierkölbchen gebracht. Hierauf fügt man 20 ccm destilliertes Wasser und 5 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu und destilliert ca. 5 ccm in eine in kaltem Wasser befindliche Epruvette ab, welche vorher mit ca. 5 ccm destilliertem Wasser beschickt wurde. Bei Gegenwart von Pentosen gibt 1 ccm des Gemenges beim Kochen mit 4 ccm Bialschem Reagens eine intensive Grünfärbung. Die Probe ist auch bei Anwesenheit größerer Zuckermengen anwendbar, da Dextrosephenylhydrazin unter den angegebenen Bedingungen keinen furfurylähnlichen Körper liefert.

*Über das Chromogen des sog. Skatolrots im normalen Menschenharn;* von Ph. Staal<sup>4</sup>. Das Chromogen des Skatolrots ist keine gepaarte Schwefelsäure (während einige Autoren annahmen, die Skatoxylschwefelsäure sei das Chromogen des Skatols im Harn). Dieses Chromogen ist kein Skatolderivat, und das sog. Skatolrot ist identisch mit dem Urorosein, welches von Nencki und Sieber durch Versetzen des Harns mit Salzsäure erhalten wurde. Es ist mit roter Farbe in Wasser, Alkohol, Amylalkohol löslich; die Lösung färbt Wolle. Zinkstaub entfärbt die saure Lösung des Farbstoffes; durch Oxydation wird die Farbe wieder rot.

*Untersuchungen über das Skatol;* von Ch. Porcher und Ch. Hervieux<sup>5</sup>.

*Eine Methode zur Bestimmung von Indol;* von C. H. Herter und L. M. Foster<sup>6</sup>. In schwach alkalischer Lösung verbindet

1. Bericht d. D. chem. Ges. 1905, 38, 1184.  
 2. Münch. med. Wochenschr. 1905, 1523.

3. Centralbl. f. inn. Med. 1905, No. 18.

4. Ztschr. physiol. Chem. 1905, 46, 236.

5. Ebenda 45, 486.

6. Proc. Soc. f. Exp. Biol. and Med. New-York 1905; d. Biochem. Centralbl. 1905, 254.

sich das Indol leicht mit Naphtochinonnatriummonosulfonat und bildet einen blauen kristallinen Körper, der in Wasser wenig löslich ist, mit Chloroform aber ohne Schwierigkeit einer wässrigen Lösung entzogen werden kann. Das Produkt entsteht durch die Verbindung zweier Moleküle des Indols mit einem des Naphtochinonsulfonats. Da ferner hierbei nur die Carbonylgruppe des letzteren und die Imidgruppe des Indols in Betracht kommen, ist die neue Verbindung ein Diindylnaphtoketonmonosulfonat. Ihre Löslichkeit beträgt etwa ein Teil zu 4000 Teilen Chloroform. Von Pepton- oder Bouillonlösungen kann mit Hilfe dieser Methode ein sehr großer Teil des Indols wieder gewonnen werden. Von Lösungen, die nur wenig Proteid enthalten, kann man es nahezu quantitativ wieder erhalten. Ein größerer Proteidgehalt verursacht jedoch eine bedeutendere Zurückhaltung von Indol. Skatol bildet einen ähnlichen Körper mit Naphtochinon, nur ist in diesem Falle seine Farbe mehr violett.

*Elementaranalyse des menschlichen Kotes und Nachtrag dazu; von Oefele<sup>1</sup>.*

*Betrachtung der Purinbasen des Kotes; von Oefele<sup>2</sup>.*

*Das spezifische Gewicht des Kotes; von Oefele<sup>3</sup>.*

*Kalkgehalt des menschlichen Kotes; von Oefele<sup>4</sup>.*

*Eisengehalt des menschlichen Kotes; von Oefele<sup>5</sup>.*

*Der Koeffizient nach Professor Friedrich Müller in der Kotuntersuchung; von Oefele<sup>6</sup>.*

*Die Bedeutung der Mineralstoffe des menschl. Kotes; v. Oefele<sup>7</sup>.*

*Über die Extraktion des Bilins aus dem Kote; von G. Marini<sup>8</sup>.* Verf. schlug folgende Modifikation der Methode von Hopkins und Garrod vor: Die Fäces werden mit Chloroform extrahiert und das Filtrat nach 12–24stündigem Stehen an der Luft bei 40° verdampft. Der Rückstand wird mit Äther behandelt und das in Gestalt feinsten brauner Flöckchen in der Flüssigkeit suspendierte Bilin wird auf einem Filter gesammelt, mit Äther gut ausgewaschen und trocken auf einem Trichter in Wasser gelöst. Das Bilin wird aus der wässrigen Lösung durch Sättigung mit Ammonsulfat wiederholt gefällt, die mit Ammonsulfat gesättigte Suspension wird im Scheidetrichter mit Chloroform durchgeschüttelt und die filtrierte Lösung in Chloroform bei Zimmertemperatur verdampft. Nach nochmaligem Auflösen in Chloroform wird nach Verdampfen das Bilin in Gestalt einer rotbraunen, klebrigen, aromatisch riechenden Masse mit grünlichen Reflexen erhalten.

*Über die Bestimmung der in den Fäces vorhandenen Nahrungseiweißreste mittels Thiosinamin; von E. Rosenberg<sup>9</sup>.* Es ist von anderer Seite behauptet worden, daß man durch Thiosinamin, als eiweißlösendes Reagens, diejenigen Nahrungseiweißmengen, welche

1. Pharm. Centralh. 1905, 45 u. 147.

2. Ebenda 868.

3. Ebenda

462. 4. Ebenda 610. 5. Ebenda 683.

6. Ebenda 706.

7. Ebenda

737. 8. Gazz. d. Osp. 1905; d. Biochem. Centralbl. 1905, 572.

9. Boas Arch. XI, 1905, 321; d. Biochem. Centralbl. 1905, 391.



zwar resorbierbar sind, aber im Darm aus irgend welchen Gründen nicht resorbiert würden, quantitativ in den Fäces nachweisen könne. Zur systematischen Nachprüfung dieser Behauptung setzte Verf. koaguliertes Hühnereiweiß und Muskel- und Bindegewebsubstanz der Einwirkung des Thiosinamins aus. Er fand, daß Thiosinamin eine eiweißauflösende Wirkung nur auf Hühnereiweiß ausübe, dagegen versage es völlig bei Muskel- und Bindegewebe. Diese bleiben selbst nach vielen Stunden entweder gänzlich unverändert oder zeigen nur am Rande eine Auffaserung oder Aufhellung.

*Über die Giftigkeit des normalen Darminhaltes* hat E. Magnus-Alsleben<sup>1</sup> sich dahin geäußert: Im Inhalt des oberen Dünndarmes wie in der Schleimhaut selbst findet man nach Ernährung mit Fleisch, Stärke und Fett, dagegen nicht nach Milch- und Kaseinverabfolgung eine giftige Substanz. In den Extrakten der Schleimhaut befindet sich eine schwach blutdruckherabsetzende, thermostabile Verbindung; im Darminhalt ist bei jeglicher Art der Ernährung eine stark blutdruckerniedrigende, thermolabile Substanz, während im oberen Dünndarminhalt, sowie den Extrakten der oberen Dünndarmschleimhaut ein thermolabiles, lähmendes Nervengift vorhanden ist.

Einen einfachen *Apparat zur sterilen Blutentnahme* beschrieben E. Dschunkowsky und S. Luhs<sup>2</sup>.

*Zur Reinigung von Mischpipetten für Blutuntersuchungen u. s. w.* beschrieb W. Preßlich<sup>3</sup> ein Verfahren, bei dem die sonst übliche Wasserstrahlluftpumpe nicht erforderlich ist.

*Die Blutalkaleszenzbestimmungsmethode* von E. Salkowski wenden S. Salaskin und Z. Pupkin<sup>4</sup> in der Art an, daß sie 10 ccm mit Ammonsulfat versetzten Blutes (im Nencki-Zaleski'schen Apparate) bei 40° in Vakuum zur Trockne destillieren. Ammonsulfat selbst gibt bei der Vakuumdestillation nur Spurens Ammoniak ab; aus Dinatriumphosphat entsteht Mononatriumphosphat, das nicht Ammoniak verdrängend wirkt; Eiweißstoffe geben kein Ammoniak ab; Wasserzusatz zum Blute liefert höhere Werte. Nach O. Folin<sup>5</sup> läßt sich so jedoch nicht alles Ammoniak austreiben.

*Steigerung und Verminderung der Gerinnbarkeit des Blutes;* von Wright und Paramore<sup>6</sup>. Aus den mitgeteilten Versuchen ergibt sich, daß die Gerinnbarkeit des Blutes durch Einnehmen von Calciumchlorid, Calciumlaktat oder Magnesiumkarbonat erhöht wird. Zur Unterdrückung einer Blutung genügt es, 3,5 g Calciumchlorid per os zu nehmen. Die subkutane Anwendung erscheint vorläufig noch nicht ratsam. Versuche, die Gerinnbarkeit des Blutes durch Zitronensäure herabzusetzen, führten noch zu keinem einwandfreien Ergebnis.

#### *Über das Vorkommen kleinster Körperchen im frischen*

1. Beitr. z. chem. Physiol. u. Path. 6, 508; d. Chem. Centralbl. 1906, II, 841.

2. Centralbl. f. Bakt. 88, No. 3; Pharm. Ztg. 1906, 890, Abbild.

3. Münch. med. Wochenschr. 1906, 87; Pharm. Ztg. 1906, 859.

4. Ztschr. f. physiol. Chem. 42, 195.

5. Ebenda 44,

85. 6. Lancet No. 4285; d. D. med. Wochenschr. 1906, 1781.

**Menschenblute.** C. Reichert<sup>1</sup> berichtete, daß er mit Hilfe des Ultramikroskopes nach Siedentopf und Szigmondy frisches Menschenblut untersucht und zwischen den Anhäufungen der Blutkörperchen ultramikroskopische Teilchen mit meist eigenartiger schnellen Bewegung aufgefunden habe. Weitere systematisch angestellte Versuche haben ergeben, daß das Blut verschiedener Personen ein verschiedenes Verhalten in Bezug auf Häufigkeit des Auftretens und der Beweglichkeit dieser Teilchen, zu den jeweiligen Tageszeiten zeigte. Ebenso konnte festgestellt werden, daß nach Nahrungsaufnahme die Anzahl und Bewegungsfähigkeit dieser Teilchen größer ist, als nach längerer Verdauung. Ferner zeigten sich bei Personen mittleren Lebensalters die oben erwähnten Erscheinungen lebhafter als bei älteren.

**Die Photoaktivität des Blutes** suchte Schäfer<sup>2</sup> näher zu charakterisieren. Auf Grund von Versuchen glaubt Verf. eine ganz allgemein der organischen Substanz, also nicht nur dem Blute eigene lichtartige Energie annehmen zu dürfen und weiter, daß dem Blute dabei, bedingt durch den Hämoglobingehalt, noch eine gewisse Sonderstellung zukommt. Auch beobachtete er, daß das Blut dunkelfarbiger Kaninchen weniger photoaktiv war als dasjenige hellfarbiger Tiere, und er nimmt an, daß vielleicht die Frage der normalen und pathologischen Färbung der Haut auf Grund dieser Tatsachen eine gewisse Lösung erfahren könnte. So glaubt Verf. an die Möglichkeit, daß die Bräunung der Menschenhaut, die eine rasche Reaktion auf Sonnenbelichtung ist, gewissermaßen eine Abwehrmaßregel des Organismus bedeuten könnte gegen zu intensive Bestrahlung nicht etwa nur der Haut, sondern des ganzen Körpers. Denn vorausgesetzt, dem Blute kommen photophore Eigenschaften zu, so müßte der ganze Organismus in Mitleidenschaft durch Belichtung gezogen werden.

**Zur quantitativen Eisenbestimmung im Blute mittels des Ferrometers;** von A. Jolles<sup>3</sup>.

**Über den Nachweis von Blutfarbstoff mit Hilfe der Adlerschen Benzidinprobe;** von O. Schumm und C. Westphal<sup>4</sup>. Zum Nachweise von Blutfarbstoff in Fäces mischen die Verff. das durch Ausschütteln mit Wasser gereinigte Essigsäureätherextrakt (nach Weber) mit 2 ccm konzentrierter Benzidinlösung sowie einigen Tropfen Essigsäure und unterschichten dann vorsichtig 2 ccm einer 3%igen Wasserstoffsuperoxydlösung. Bei Gegenwart von Blut tritt eine intensive Grünfärbung ein. Für wissenschaftliche Zwecke ist diese Methode vorzüglich für die allgemeine klinische Verwendung zu empfindlich.

**Die Guajakreaktion des Blutes** glaubt Moitessier<sup>5</sup> nicht der Wirkung eines Fermentes zuschreiben zu müssen, da die Reaktion auch nach dem Aufkochen der Flüssigkeit noch eintritt. Verf.

1. Ztschr. f. angew. Mikrosk. 1905, März-Heft. 2. Berl. Klin. Wochenschr. 1905, No 37. 3. Ztschr. f. anal. Chem. 1905, 6.  
4. Ztschr. f. physiol. Chem. 1905, Bd. 46, 510.  
5. Journ. d. Pharm. et d. Chim. 1905, XXI, Nr. 1.

führt die Reaktion auf die Anwesenheit von Hämoglobin oder besser von Hämatin zurück. Im Eiter ist jedoch eine Peroxydase die Ursache der Guajakreaktion.

*Über das physikalisch-chemische Verhalten des Zuckers im Blute*; von L. Asher<sup>1</sup>. Durch Dialyse von zuckerhaltigem Blute gegen zuckerfreies Blut wird nachgewiesen, daß der Zucker im Blute frei gelöst vorkommt. Das im Dialysierschlauch befindliche zuckerhaltige Blut wurde durch Fluornatrium und Toluol vor fermentativem Zuckerverlust bewahrt. Die Versuchsbedingungen waren derart, daß eine vorherige Lösung etwa vorhandener lockerer Bindung des Zuckers im Blute nicht in Frage kommen konnte.

*Über Lipaemie (abnormer Fettgehalt des Blutes)*; von E. Neisser und L. Derlin<sup>2</sup>. Verff. bestimmten den Fettgehalt des Blutes eines an Lipaemie gestorbenen Kranken und fanden ihn zu 19,71 %, während im Harn 0,8 % Fett enthalten waren. Der Schmelzpunkt des Fettes betrug 35–41°, die Jodzahl 53,6, die Reichert-Meißsche Zahl 2,1. Aus Anlaß dieses Falles wurden weiter 29 Fettproben von 11 Individuen untersucht und zwar das Unterhaut-, Nierenkapsel-, Knochenmark- und Leberfett. Es betragen im Durchschnitt

	Unterhautfett	Leberfett	Knochenfett	Nierenfett
die Jodzahl	65,2	78,5	70,8	66,6
„ Reichert-Meißsche Zahl	0,73	1,4	0,88	0,61.

*Beiträge zur Kenntnis der Blutfermente*; von A. Jolles und M. Oppenheimer<sup>3</sup>. Auf Grund der gewonnenen Resultate gelangen die Verff. zu folgenden Schlußfolgerungen: 1. Die relative Menge der Wasserstoffsuperoxyd zersetzenden Katalasen des Blutes kann durch die Menge der bei bestimmter Konzentration der Reaktionsflüssigkeit in einer bestimmten Zeit zersetzten Wasserstoffsuperoxydmenge gemessen werden. 2. Zur Messung der zersetzten Wasserstoffsuperoxydmenge ist sowohl die Bestimmung des Überschusses an Wasserstoffsuperoxyd mittels der Thiosulfatmethode als auch mittels der Permanganatmethode brauchbar. 3. Normales Menschenblut zersetzt annähernd gleiche Wasserstoffsuperoxydmengen, nämlich ca. 23 g per 1 ccm Blut. 4. Temperaturerniedrigung, sowie Erhöhung und die bekannten Enzymgifte schwächen die Zersetzungskraft des Blutes. 5. Die Menge des zersetzten Wasserstoffsuperoxyds ist unabhängig von der Beschaffenheit des Hämoglobins. 6. Die Bildung von Oxyhämoglobin ist unabhängig von dem Enzym. 7. In Krankheiten kann die Wasserstoffsuperoxydzeretzungsgröße des Blutes bedeutend vermindert sein. 8. Amphibien zeigen eine niedrigere Wasserstoffsuperoxyd-Zahl als der Mensch; Wassertiere eine äußerst geringe.

*Über die biologische Eiweißreaktion*<sup>4</sup>. Wenn man einem Kaninchen Ziegen Serum einverleibt, so wird das gebildete Anti-

1. Centralbl. f. Physiol. XIX, Nr. 14. 2. Sond.-Abdr. aus Ztschr. f. klin. Med. Bd. 51, H. 5 u. 6. 3. Virchows Arch. 180, 185–225.  
4. Dtsch. med. Wochschr. 1905, 212 u. 213.

serum nicht lediglich auf Ziegenblut, sondern auch auf das Blut von Schaf und Rind reagieren; es läßt sich aber erwarten, daß die Reaktion mit Ziegenblut am kräftigsten sein wird. Wird dagegen ein Kaninchen mit Schafserum vorbereitet, so wird das nunmehr gewonnene Antiserum gegenüber Schafblut kräftiger als gegenüber Ziegen- und Rinderblut reagieren. Wird endlich ein Kaninchen mit Rinderserum behandelt, so wird das Antiserum am intensivsten auf Rinderblut reagieren. Von dieser Erwägung ausgehend, gelang es H. J. Hamburger<sup>1</sup> tatsächlich, Ziegenblut neben Schaf- und Rinderblut und umgekehrt nachzuweisen. Er konnte zeigen, daß es möglich ist, die Herkunft auch von Blut biologisch verwandter Tierspezies in einwandfreier Weise festzustellen. Uhlenhut<sup>1</sup> ist es gelungen, bei mumifizierten Organen jüngeren Datums (in einem Falle bis 66 Jahre) mit Sicherheit ihre Herkunft mittels der biologischen Methode zu bestimmen, bei 27 mehrtausendjährigen Mumien war ihm dieses nicht möglich. Er steht daher auf dem Standpunkte, daß es im allgemeinen nicht gelingt, die Herkunft eines mehrtausendjährigen Mumienmaterials mittels der Präzipitinreaktion zu bestimmen.

*Zur Prüfung der normalen Funktion des Magensaftes* gab Sahli<sup>2</sup> den Patienten nach der Hauptmahlzeit je eine Pille mit Jodoform oder Methylenblau, welche mit einer durch Katgut sorgfältig verschlossenen Kautschukmembran umgeben waren. Der Kautschuk widersteht natürlich allen Einflüssen des Verdauungstrakts. Ist jedoch die Verdauungstätigkeit des Magens eine normale, so werden hierdurch die Katgutfäden gelöst und die Pillen dem Magensaft zugänglich gemacht. Nach 4–6 Stunden findet sich dann das Jodoform als Jodalkali im Urin, oder letzterer erscheint gefärbt, wenn Methylenblau gegeben wurde.

*Über die Säurebestimmungen im Mageninhalt;* von H. Leo<sup>3</sup>. Verf. verteidigte seine Methode der Säurebestimmung im Mageninhalt, die im wesentlichen darauf beruht, durch Titrierung vor und nach Zusatz von Calciumkarbonat sowohl den Gehalt an freier Salzsäure wie an sauren Phosphaten genau zu bestimmen, gegen die von Seiten der Riegelschen Schule erhobenen Einwände. Verf. präziserte seinen Standpunkt dahin, daß der durch Calciumkarbonat neutralisierten Acidität sowohl die freie wie die an Eiweißkörper, einschließlich der Albumosen und Peptone gebundenen Säure entspreche. Die Acidität des nach der Neutralisation mit Calciumkarbonat verbleibenden Restes wird gebildet durch die Biphosphate und die Eiweißkörper ausschließlich der wahren Peptone.

*Die Theorie der Indikatoren* in ihrer Anwendung auf *physiologische, maßanalytische Bestimmungsmethoden* behandelte Clowes im Anschluß an eine frühere Veröffentlichung<sup>4</sup>. Der Endpunkt der Titration von Mageninhalt unter Anwendung von Phenolphtha-

1. Rép. de Pharm. 1905, Nr. 9; d. Pharm. Ztg. 1905, 844. 2. Münch. med. Woch. 1906, 1491. 3. Amer. Journ. of Pharmacy 76, 1904, 511; d. Pharm. Centralh. 1905, 411. 4. Dieser Bericht 1904, 191.

lein erlaubt ziemlich genau die Bestimmung der gesamten vorhandenen Salzsäure, sowohl der völlig freien, als auch der lose an Proteide gebundenen. Störende Einflüsse von Phosphaten sind hierbei gering. Der Endpunkt der Titration von Magensaft unter Anwendung von Phloroglucinvanillinlösung ermöglicht eine ziemlich genaue Bestimmung der im freien Zustande vorhandenen Salzsäure. Das Verhältnis des mit Phloroglucinvanillin erhaltenen Wertes zu dem mit Phenolphthalein erhaltenen drückt den Einfluß aus, den die Proteide und ihre Zersetzungsprodukte als basische Stoffe in der Flüssigkeit ausüben, und wenn man völlig gleiche Arbeitsbedingungen innehält, kann man aus der Differenz der Titration mit diesen Indikatoren das Verdauungsvermögen des Magensaftes berechnen, indem man bekannte Vergleichungsflüssigkeiten zu Hilfe nimmt. Unter pathologischen Verhältnissen, wenn die Salzsäure im Magensaft nicht vorhanden oder doch stark vermindert ist, wenn die peptische Verdauung nicht ihren normalen Verlauf nimmt, besonders aber wenn sich unter dem Einfluß von Bakterien organische Säuren gebildet haben, kann man eine solche Berechnung der Verdauungskraft aus der Differenz der Titrationsresultate nicht vornehmen. Bestimmt man z. B. die Chloride hier gewichtsanalytisch, so findet man bedeutend weniger, als sich aus der Titration mit Phenolphthalein berechnen würde. Der in dem Filtrat vom Phosphorwolframsäureniederschlag enthaltene Stickstoff übersteigt das Normale und beträgt mehr als 20–25 % des Gesamtstickstoffs. Alle diese Faktoren deuten mehr auf eine anormale Zersetzung der Proteide hin, wie sie besonders unter dem Einfluß von Bakterien stattfindet, wobei schwach basische und schwach saure Molekularkomplexe in Freiheit gesetzt werden, als auf das Resultat einer normalen Hydrolyse. Bei der Titration von Blutserum erhielt Verf. bei Anwendung verschiedener Indikatoren derartige Abweichungen, daß sie nicht dem Vorhandensein anorganischer Stoffe zugeschrieben werden konnten, so daß er für die Notwendigkeit eines allgemeinen Übereinkommens über den bei solchen Titrationen anzuwendenden Indikator eintritt. Bei der Titration von Harn stellte Verf. als Norm auf, daß Harn gegen Phenolphthalein sauer und gegen Alizarin alkalisch reagieren soll, daß also der Neutralisationspunkt zwischen den Titrationspunkten dieser beiden Indikatoren liegen soll, oder mit anderen Worten, daß die erste Basicität der im Harn vorhandenen Phosphorsäure gebunden, die dritte dagegen frei ist, während die zweite Basicität in bezug auf ihre Bindung oder Freiheit wechseln kann. Natürlich zeigt der Harn bei Gegenwart einer bedeutenden Menge von Ammoniak, das auf Alizarin und Phenolphthalein schwächer reagiert als Harnstoff, gegen Phenolphthalein schwach saure oder eben alkalische Reaktion und gegen Alizarin eine etwas stärkere Alkalinität, als unter normalen Verhältnissen. Der Verf. trat zuletzt dafür ein, daß hinsichtlich der physiologischen Maßanalyse Übereinkommen getroffen werden für eine genauere Angabe der zu befolgenden Methoden und namentlich über die zu benutzenden

Indikatoren, damit die Untersuchungsergebnisse der einzelnen Forscher besser mit einander vergleichbar werden und damit sie auch in bessere Übereinstimmung mit den gewichtsanalytisch erhaltenen Resultaten gebracht werden.

*Über eine neue Milchsäureprobe;* von Croner und Cronheim<sup>1</sup>. Vournasos hatte zum Nachweis der Milchsäure im Magensaft an Stelle der Uffelmannschen Reaktion empfohlen, die Milchsäure durch Einwirkung von Jod und Alkali in Jodoform überzuführen. Läßt man auf dieses eine primäre Aminbase einwirken, so bildet sich Isonitril, wovon auch minimale Spuren durch den Geruch deutlich zu erkennen sind. Bei einer Nachprüfung konnten Verf. die Angaben bestätigen, speziell auch, daß sehr geringe Spuren noch nachweisbar sind, ohne daß man vorher die Milchsäure durch Ausschütteln mit Äther isoliert hat. Als Vereinfachung empfehlen sie als Aminbase an Stelle von Methylamin Anilin zu verwenden. Selbstverständlich ist bei diesem Verfahren Alkohol und Aceton, die ebenso wie Milchsäure reagieren, durch Erwärmen zu entfernen.

*Einen Apparat für genaue Salzsäurebestimmungen in kleinen Mengen von Magensaft* beschrieb A. Neumann<sup>2</sup>; zu einer Bestimmung ist nur 1 ccm Magensaft erforderlich.

*Zum Nachweis überschüssiger Salzsäure im Magensaft* benutzte Cipollina<sup>3</sup> eine Mischung von Anilinwasser mit Calcium- oder Natriumhypochlorit. Diese Mischung gibt eine Violettfärbung, die durch Zusatz von Salzsäure verändert wird, sobald diese stärker als  $\frac{1}{4}$  ‰ ist. Salzsäure von 2 oder mehr ‰ färbt die Flüssigkeit amethystblau, bei einer Salzsäure von  $\frac{1}{4}$  bis 2 ‰ tritt violettrote Färbung auf, die später ins Gelbliche übergeht. Gleichzeitig anwesende Milchsäure stört nicht.

*Die Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf den Magensaft* haben Gallois und Courcoux<sup>4</sup> studiert. Sie glauben behaupten zu können, daß das Wasserstoffsuperoxyd die Sekretion der Salzsäure und damit die des Magensaftes erhöht und hierdurch die Verdauungsarbeit desselben wesentlich unterstützt.

*Experimentelle Untersuchungen über den Einfluß des Tees auf die Magensaftsekretion;* von Sasaki<sup>5</sup>. Verf. stellte Versuche an einem nach der Pawlowschen Methode ösophagotomierten Magenstielhunde an. Es ergab sich, daß ein Teeaufguß die Saftsekretion des Magens hemmt. Diese Beobachtung ergänzt die klinische Erfahrung insofern, als man gar nicht selten sieht, wie gerade bei herabgesetzter sekretorischer Leistung des Magens der Tee schlecht vertragen wird, während er bei entgegengesetzten Zuständen günstig wirkt. Natürlich erschöpft sich in dieser Beobachtung über

---

1. Berl. klin. Wochenschr. 1905, 357. 2. Centrbl. f. inn. Med. 1905, 569. 3. Riform. med. 1905, Nr. 49; d. Pharm. Zentralh. 1905, 555. 4. Nouv. Remèd. 1905, Nr. 2; d. Pharm. Ztg. 1905, 99. 5. Berl. klin. Wochenschr. 1905, 1526.

den Einfluß des Tees auf die Magensaftsekretion bei weitem nicht die physiologische Wirkung desselben auf den Körper überhaupt.

*Über den Einfluß verschiedener Substanzen auf die künstliche Verdauung;* von J. v. Fujitani<sup>1</sup>.

*Über eine neue Methode der Labbestimmung und über das Verhalten des menschlichen Magenlaba unter normalen und pathologischen Zuständen;* von L. Blum und E. Fuld<sup>2</sup>. Da die für die Labbestimmung verwandte Marktmilch in ihrer Labfähigkeit sehr stark variiert, so bedienten sich die Verff. an Stelle der Milch eines Milchpulvergemisches, daß fabrikmäßig hergestellt wird und seiner Zusammensetzung nach konstant ist. Von diesem Milchpulver werden 3 g mit dem neunfachen Gewicht Wasser zusammengebracht, unter fortwährendem Umrühren 1 Minute lang auf 80° C. erwärmt und nach der Abkühlung auf einen Chlorcalciumgehalt von 4 ‰ gebracht. Zu je 4,5 ccm dieser Lösung werden nun 0,5 ccm des filtrierten Magensaftes bzw. seiner mit aqu. dest. hergestellten Verdünnungen zugesetzt. Die Proben bleiben bei einer konstanten Temperatur von 15° C. 2 Stunden lang stehen und kommen nach dieser Zeit auf 5 Minuten in ein Wasserbad von 37°. Die niedrigste noch wirksame Verdünnung gibt das Maß für die Labmenge. Als normal wurden Werte von 3000—7000 angesehen.

*Über den Enzymgehalt der Magenschleimhaut des Schweines und den Wechsel desselben während der Verdauung;* von F. Benzen und G. Haane<sup>3</sup>.

*Über die Volhardsche Methode der quantitativen Pepsin- und Trypsinbestimmung durch Titration;* von W. Löhlein<sup>4</sup>. Verf. brachte eine genaue Beschreibung der von Volhard 1903 mitgeteilten Pepsinbestimmungsmethode und ihrer zur Trypsinbestimmung erdachten Modifikation. Will man auf Pepsin untersuchen, so bringt man zuerst 11 ccm N-Salzsäure in die von Volhard angegebenen Flaschen mit Marken für 300 und 400 ccm, verdünnt mit ca. 150 ccm Wasser, läßt 100 ccm der Stammlösung (100 g Kasein + 80 g N-Natronlauge ad 2000) unter Umschütteln zulaufen, füllt mit Wasser auf 300 auf und fügt nach Erwärmung des Gemisches auf 40° die Magensaftprobe hinzu. Das Verdauungsgemisch wird eine bestimmte Zeit im Wasserbade digeriert, sodann mit einer 20 ‰igen Lösung von Natriumsulfat auf 400 ccm aufgefüllt, wobei das unverdaute Kasein ausfällt. Im Filtrat findet sich bei einem blinden Versuch ohne Pepsin nur die freie Salzsäure, während der Kaseinniederschlag eine bestimmte Menge auf dem Filter zurückhält. Hat eine Verdauung von Kasein stattgefunden, so nimmt die Acidität des Filtrates durch die salzsauren Albumosen zu, und dieser Aciditätszuwachs dient als Maß der peptischen Wirkung. Es werden also 100 oder 200 ccm des Fil-

1. Arch. intern. de Pharmacodyn. et de Thérap. Bd. 14, 1. 2. Berl. klin. Woch. Nr. 44a, 107, 1905. 3. Pflügers Arch. 106, H. 6 u. 7. 4. Hofmeisters Beitr. VII, 120.

trates mit Phenolphthalein titriert, und von der im Versuch erhaltenen Acidität die Acidität des Magensaftes und die Acidität des Stammlösungfiltrates abgezogen. Verf. hat mit verschiedenen Indikatoren gearbeitet, Phenolphthalein liefert die schärfsten Umschläge, vergrößert aber die Ausschläge durch das Alkalibindungsvermögen der Peptone. Verf. teilte einige Versuchsreihen von Volhard und 12 eigene mit, welche beweisen, daß unter günstigen Bedingungen die Aciditätszunahmen sich verhalten, wie die Quadratwurzeln aus den Fermentmengen und den Verdauungszeiten:  $v = k\sqrt{t}$ . Will man auf Trypsin untersuchen, so ist das Vorgehen genau das gleiche mit dem einzigen Unterschied, daß man die 11 ccm Salzsäure erst nach der Digestion dem Verdauungsgemisch zufügt.

Nach E. Pollacci<sup>1</sup> vermögen 10—12 Tropfen Speichel Kalomel zu metallischem Quecksilber zu reduzieren, und der *Nachweis der Rhodanwasserstoffsäure im Speichel* läßt sich auf diesem Wege erbringen. Der Vorgang beruht auf der Bildung von Merkurirhodanid:  $Hg_2Cl_2 + 2KCNS = Hg + Hg(CNS)_2 + 2KCl$ .

*Untersuchungen über Galle; Beobachtungen über Rindergalle;* von Ch. Porcher<sup>2</sup>. Mit der Galle der Rinder an sich ist die Gmelinsche Reaktion schwer zu beobachten, wegen der Anwesenheit von Mucin und Nucleoalbumin. Wenn man diese mit Alkohol niederschlägt, wird die Gmelinsche Probe deutlich. Verf. empfiehlt Amylalkohol zur Untersuchung der Gallenfarbstoffe und erinnert daran, daß die alleinige Anwesenheit der grünen Schicht nicht genügt, um die Gallenfarbstoffe zu diagnostizieren. Man soll notwendig die Existenz und die Reihenfolge der anderen farbigen Ringe beobachten, um den Nachweis sicher zu stellen.

*Vorschlag zu einem Analysengang einer chemischen Sputumuntersuchung;* von Oefele<sup>3</sup>. Die chemische Untersuchung des Sputums hat sich besonders auf folgendes zu erstrecken: Menge, Farbe, Geruch, Konsistenz, feste Gebilde, spez. Gewicht; ferner auf die Reaktion, Trockensubstanz, Asche, Phosphorsäure, Albumine, Mucine und Sputumrest.

*Das Vorkommen von Alkohol und Aceton im normalen tierischen Gewebe* hat F. Maignon<sup>4</sup> schon durch frühere Arbeiten nachgewiesen. In letzter Zeit bestimmte er den Alkohol- und Acetongehalt frischer Muskeln und solcher, die einige Zeit (4 Stunden bis 10 Tage) bei 38° in einer Fluornatriumlösung (1:100) gelegen hatten. Dabei zeigte sich zuerst eine Zunahme von Alkohol und Aceton, doch ging (im Gegensatz zu der dauernden Acetonvermehrung) der Alkoholgehalt nach einigen Tagen wieder zurück, woraus Verf. schließt, daß die Gewebe befähigt sind, den Alkohol zu zerstören und wahrscheinlich in Essigsäure überzuführen.

*Zum mikrochemischen Nachweis des Eisens in organischen*

1. Ann. Chim. anal. appl. 9, 162; d. Zeitschr. f. anal. Chem. 1905, 582  
 2. Soc. biol. 58, 648. 3. Pharm. Centralh. 1905, 770. 4. C. r. de l'Academie des scienc. 140, 1124; d. Chem. Centralbl. 1905, I, 1506.



*Präparaten* benutzte Tartakowsky<sup>1</sup> folgende Methode: Kleine Organstücke werden für 24 Stunden in Hallache Flüssigkeit (95 ccm 70 %igen Spiritus + 5 ccm Schwefelammon) und auf weitere 24 Stunden in absoluten Alkohol, der mit einigen Tropfen Schwefelammonium versetzt ist, gelegt. Dann werden die Stücke leicht mit destilliertem Wasser abgewaschen, auf  $\frac{1}{4}$ — $1\frac{1}{2}$  Stunde in halbprozentige Kaliumferrocyanidlösung und weiterhin auf 5—10 Minuten in 0,45 %ige Salzsäure gelegt. Nachdem das Eisen als Berlinerblau fixiert ist, können die Organstücke in der üblichen Weise für die mikroskopische Untersuchung weiter verarbeitet werden. Dasselbe Verfahren eignet sich auch zur Gewinnung makroskopischer Magen- und Darmpräparate. Auch das Verfahren von Swirski, welcher die Organe in physiologischer Natriumchloridlösung, der 4 % Formalin zugesetzt wurden, fixiert, in Zelloidin oder Paraffin einbettet und nun erst die Schnitte auf Eisen, hauptsächlich mit Kaliumferrocyanid und Salzsäure, behandelt, gibt bei Leber, Milz, Nieren und Drüsen gute Resultate.

*Über das Vorkommen von Lithium im menschlichen Organismus*; von E. Hermann<sup>2</sup>. Es ist dem Verf. nicht gelungen, den Nachweis zu erbringen, daß, abgesehen von der Lunge, irgend ein Organ oder Gewebe sich durch einen auffallend hohen Lithiumgehalt vor den anderen hervorhebt. Für das verhältnismäßig reichliche Vorkommen des Lithiums in der Lunge, auch in der der Neugeborenen, bei welchen das Moment der Staubinhalation in Wegfall kommt, läßt sich eine genügende Erklärung zurzeit noch nicht geben. Das Lithium hat hinsichtlich seines regelmäßigen Vorkommens in den Organen und in Rücksicht auf die schwierige Deutung des Grundes dieses Vorkommens eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Magnesium. Ob das Fehlen der Lithiumreaktion in Organen, die sie ein andermal wieder sehr deutlich geben, wie z. B. die Leber, eine pathologische Bedeutung besitzt, ist heute noch nicht zu entscheiden. Die Regelmäßigkeit des Vorkommens von Lithium selbst in der fötalen Entwicklungsperiode des Menschen läßt darauf schließen, daß das Lithium für das organische Leben wohl doch eine bestimmte Bedeutung besitzen muß.

*Über das Vorkommen von Mangan im tierischen Organismus* berichteten Schlagdenhauffen und Reeb<sup>3</sup>. Im tierischen Organismus finden sich kleine Mengen Mangan sowohl in den Geweben als auch in den Flüssigkeiten. Doch sind die Mengen desselben beispielsweise im Blute so gering, daß nach Ansicht der Verff. dem Mangan nicht annähernd die physiologische Bedeutung zukommt wie etwa dem Eisen.

1. Med.-techn. Journ. 1905, Nr. 26; d. Pharm. Ztg. 1905, 1096.

2. Pflügers Arch. 1905, B. 109, 26; d. Chem.-Ztg. 1905, Rep. 297.

3. Journ. d. Pharm. v. Elsaß-Lothr. 1905, Nr. 8.

## VI. Chemie der Nahrungs- und Genussmittel.

### A. Allgemeiner Teil.

Von den im Laufe des Berichtsjahres erschienenen Berichten über die Tätigkeit öffentlicher Untersuchungsanstalten sind besonders folgende zu erwähnen:

*Bericht des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Altona* für das Jahr 1904. Erstattet vom Vorstande Dr. A. Reinsch.

*Jahresbericht des Gesundheitsamtes der Stadt Amsterdam* für 1904. Vom Dirigenten Dr. H. G. Ringeling.

*Bericht über die Tätigkeit des kantonalen chemischen Laboratoriums Basel-Stadt* im Jahre 1904. Erstattet vom Kantonschemiker Prof. Dr. H. Kreis.

*Bericht über die Tätigkeit des Königlichen Materialprüfungsamtes der Technischen Hochschule zu Berlin* im Betriebsjahre 1904. Von A. Martens.

*Jahrbuch der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin*. 7. Band 1904. Unter Mitwirkung von C. v. Eckenbrecher, W. Goslich, H. Hanow, J. F. Hoffmann, P. Lindner, Th. Remy, F. Schönfeld, E. Struve, herausgegeben von M. Delbrück, redigiert von W. Windisch.

*Bericht des Kantonschemikers des Kantons Bern* für das Jahr 1904. Von Prof. Dr. F. Schaffer.

*Geschäftsbericht des städtischen Nahrungsmittel-Untersuchungsamtes zu Bochum* über die Tätigkeit der Anstalt für den Zeitraum von 1. April 1904 bis 31. März 1905. Von Stadtchemiker Wilh. Schulte.

*Jahresbericht über die Tätigkeit des Nahrungsmittel-Untersuchungsamtes der Landwirtschaftskammer für die Provinz Brandenburg* im Jahre 1904. Erstattet vom Direktor Dr. Baier.

*Bericht über die Tätigkeit des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Chemnitz* im Jahre 1904. Erstattet vom Direktor Dr. H. Lührig.

*Bericht der landwirtschaftlichen Versuchsstation des Staates Connecticut* für das Geschäftsjahr 1904. II. Teil: *Lebensmittel*. Von Direktor E. H. Jenkins, unter Mitwirkung von A. L. Winton, E. A. Bailey, A. W. Ogden und Kate G. Barbe.

*Bericht der landwirtschaftlichen Versuchsstation für Connecticut* über das Jahr bis 31. Oktober 1905. II. Teil: *Lebensmittel*. Von Direktor E. H. Jenkins.

*Übersicht über die Jahresberichte der öffentlichen Anstalten zur technischen Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln im Deutschen Reich* für das Jahr 1902 (nebst einem Anhang für das Jahr 1901). Bearbeitet im Kaiserlichen Gesundheitsamt.

*Bericht über die Tätigkeit des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dortmund* im Jahre 1904. Erstattet vom I. Assistenten Dr. Curt Fischer.

*Bericht über die Tätigkeit des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dresden im Jahre 1904.* Von Dr. A. Beythien.

*Bericht über die Tätigkeit des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Elberfeld für das Jahr 1904.* Erstattet vom Stadtchemiker Dr. J. Heckmann, unter Mitwirkung vom Assistenten Dr. A. Lauffs.

*Jahresbericht pro 1903 des chemisch-technischen und hygienischen Institutes Dr. Popp und Dr. Becker, Frankfurt a. M.*

*Jahresbericht des Kantonchemikers von St. Gallen über das Jahr 1904.*

*5. Bericht über die Nahrungsmittelkontrolle in Hamburg in den Jahren 1903 und 1904.* Erstattet vom Abteilungsvorsteher Dr. K. Farnsteiner, Dr. K. Lendrich, Dr. P. Battenberg, A. Kickton und Dr. M. Klassert.

*Bericht über die Tätigkeit des milchwirtschaftlichen Institutes Humeln im Jahre 1904.* Erstattet von Professor Dr. P. Vieth.

*Bericht über die Tätigkeit des Nahrungsmittel-Untersuchungsamtes der Universität Jena in den Jahren 1903 und 1904,* erstattet vom Vorstände Professor Dr. H. Matthes unter Mitwirkung von Fritz Müller.

*Bericht des Senior-Analytikers bei der Ministerialabteilung des Kolonialsekretariates am Kap der guten Hoffnung für das Jahr 1904.* Von Chas. F. Juritz.

*Jahresbericht der Lebensmittel-Untersuchungsanstalt der Stadt Konstanz für das Jahr 1904.* Von A. Wingler.

*Bericht über die Tätigkeit der chemischen Untersuchungsanstalt der Stadt Leipzig im Jahre 1904.* Erstattet vom Direktor Dr. Arnim Röhrig, unter Mitwirkung von Dr. W. Ludwig und Dr. H. Haupt.

*Bericht über die Tätigkeit der landw.-chemischen Untersuchungs- und Samen-Kontrollstation der Ackerbau-, Obst- und Weinbauschule in Leitmeritz im Jahre 1904.* Erstattet vom Direktor Anton J. Kollar.

*Bericht des hygienischen Kantonslaboratoriums in Lugano 1904.* Von Dr. E. Vinassa.

*35. Jahresbericht des staatlichen Gesundheitsamtes von Massachusetts. September 1902—1903.* Boston 1904.

*Jahresbericht der öffentlichen Nahrungsmittel-Untersuchungsanstalt zu Mülheim a. Rh.* Von Dr. G. Wirtz.

*Mitteilungen aus den Laboratorien und der wissenschaftlichen Station für Brauerei von Dr. Max Wallerstein in New-York.* 2. Jahresbericht 1904.

*Mitteilungen aus den Laboratorien und der wissenschaftlichen Station für Brauerei.* Von Dr. Max Wallerstein, New-York. 3. Jahresbericht, Juli 1906.

*Bericht über die Tätigkeit der städtischen Untersuchungs-Anstalt für Nahrungs- und Genußmittel zu Nürnberg im Jahre 1904.* Erstattet vom Vorstände Oberinspektor H. Schlegel.

*17. Jahresbericht über die Tätigkeit der Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genußmittel des Allgem. österr. Apotheker-Vereins 1904/5.* Verfaßt vom Direktor Dr. M. Mansfeld.

*Bericht über die Tätigkeit der chemisch-technischen Versuchsstation des Centralvereins für Rübenzucker-Industrie in der österr.-ungar. Monarchie für das Jahr 1904.* Von dem Direktor Regierungsrat Friedrich Strohmmer.

*Jahresbericht des städtischen Untersuchungs-Laboratoriums in Pforzheim für das Jahr 1904.* Erstattet vom Vorstände Dr. von Roehl.

*Bericht über die Tätigkeit des milchwirtschaftlichen Institutes zu Proskau für das Jahr vom 1. April 1904 bis 31. März 1905.* Von Prof. Dr. J. Klein.

*Jahresbericht des städtischen Laboratoriums für Nahrungsmitteluntersuchung zu Rotterdam für 1904.* Vom Dirigenten Dr. A. I. a. m.

*Jahresbericht der Bernischen Molkereischule in Rütli-Zollikofen pro Rechnungsjahr 1904 und Schuljahr 1904/5.* Erstattet von Albin Peter.

*Jahresbericht über die amtliche Kontrolle der Nahrungs- und Genußmittel und Gebrauchsgegenstände im Königreich Sachsen auf das Jahr 1903.* Bearbeitet im Königl. Ministerium des Innern.

*Jahresbericht über die amtliche Kontrolle der Nahrungs- und Genußmittel sowie Gebrauchsgegenstände im Königreich Sachsen auf das Jahr 1904.* Bearbeitet im Königl. Ministerium des Innern.

*Bericht über die Tätigkeit des städtischen chemischen Laboratoriums und Untersuchungsamtes der Stadt Stuttgart im Jahre 1904*, erstattet vom Vorstande Stadtkemiker Dr. Bujard unter Mitwirkung von Dr. Mezger.

*Bericht über die Tätigkeit des chemischen Laboratoriums Triest im Jahre 1904*. Von G. Timeus.

*Bericht über die Königl. Bayerische Akademie für Landwirtschaft und Brauerei in Weihenstephan für das Studienjahr 1903—1904*. Erstattet vom Akademiedirektor Prof. Dr. H. Vogel und Prof. Dr. Bücheler.

*Jahresbericht des Vereines Österr. Versuchsstation und Akademie für Brauindustrie in Wien 1904*.

*Bericht über die Tätigkeit der k. k. landw.-chem. Versuchsstation und der mit ihr vereinigten k. k. landw.-bakteriologischen und Pflanzenschutzstation in Wien im Jahre 1904*. Erstattet von Prof. Joh. Wolfbauer.

*Tätigkeitsbericht der Versuchsstation und Lehranstalt für Molkereiwesen in Wreschen vom 1. April 1904 bis 31. März 1905*. Von Dr. H. Tiemann.

*Geschäftsbericht des Stadtrates der Stadt Zürich 1904*. Gesundheits- und Landwirtschaftswesen.

*Die Nahrungsmittelkontrolle in Deutschland, ihre Entstehung und Entwicklung, sowie ihr Einfluß auf den Verkehr mit Lebensmitteln und auf die Volksernährung*; von A. Juckenack<sup>1</sup>.

*Die amtlichen Normen für die Reinheit der Nahrungs- und Genußmittel in den Vereinigten Staaten von Nordamerika*; von H. W. Wiley<sup>2</sup>.

*Beiträge zur Zersetzung der Futter- und Nahrungsmittel durch Kleinwesen. V. Zusammensetzung der durch Bakterien gebildeten Schleime*; von J. König und A. Spieckermann<sup>3</sup>.

*Über quantitative Bestimmungen in Nahrungsmitteln mittels des elektrischen Leitvermögens*; von G. Rupp<sup>4</sup>.

*Die Bestimmung des Wassers in Nahrungsmitteln und physiologischen Präparaten*; von F. G. Benedikt und Manning<sup>5</sup>. Verff. besprechen zuerst die Fehler, welche gewöhnlich entstehen, wenn der Wassergehalt einer Substanz durch Erhitzen auf 100° C. bestimmt wird. Es kann z. B. außer Wasser auch ein Verlust an anderen Bestandteilen entstehen, ferner eine Aufnahme von Sauerstoff, ein Verlust von Stickstoff u. s. w. Verff. beschreiben sodann eine Methode für das Trocknen von Substanzen in hohem Vakuum ohne Anwendung von Hitze. Das Material wird in einen Hempelschen Exsikkator gebracht, welcher 10 ccm Äther enthält. Der Exsikkator wird sodann mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden. Die Ätherdämpfe vertreiben die Luft, und nach Schließung der Hähne wird der Äther, unter Bildung eines Vakuums, von der Schwefelsäure absorbiert. Verff. stellten Versuche mit einer großen Anzahl Substanzen an. Der Einfluß des Verdünnungsgrades auf die Schnelligkeit der Entwässerung wurde geprüft.

*Die Bestimmung der schwefligen Säure*. Eine neue Methode zur Bestimmung der schwefligen Säure in Nahrungsmitteln, welche

1. Deutsche Vierteljahresschr. f. öffentl. Gesundheitspflege 1905, 678.
2. U. S. Depart. of Agric. Bur. of Chemistry Circular No. 18; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 359.
3. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 518.
4. Vortrag, geh. auf d. Jahresvers. der freien Vereinigung; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, II, 37.
5. Amer. Journ. of physiol. Bd. XIII, 309.

den Vorzug schnellerer Ausführbarkeit vor der Destillationsmethode mit nachfolgender Gewichtsbestimmung als  $\text{BaSO}_4$  haben soll, veröffentlichten Th. Schumacher und E. Feder<sup>1</sup>. Das aus angesäuerter Lösung ausgetriebene Schwefeldioxyd wird in einer mit jodsaurem Kalium beschickten Vorlage aufgefangen und von der Jodsäure unter Abscheidung von Jod oxydiert. So lange die Jodsäure im Überschuß ist, braucht man nicht zu befürchten, daß das ausgeschiedene Jod sich an der Oxydation der schwefligen Säure beteiligt. Die Ausführung geschieht in der Weise, daß der Destillationskolben mit 100—150 ccm Wasser beschickt und dieses ausgekocht wird. Alsdann füllt man ihn durch einen kleinen Scheidetrichter, der als Gaszuleitungsrohr dient, mit Kohlensäure an und gibt nun 25 g Dörrobst oder Hackfleisch hinzu; dann säuert man durch den Scheidetrichter mit Phosphorsäure an und destilliert in bekannter Weise. Als Vorlage dient eine Jodatlösung, deren Wert gegen  $\frac{1}{10}$ -Normal-Thiosulfatlösung man kennt. Die Wertbestimmung jener erfolgt in der Weise, daß die Jodatlösung unter Zusatz eines Überschusses von Kaliumjodid und Schwefelsäure mit Thiosulfat titriert wird. Eine gemessene Menge dieser Lösung wird vorgelegt und nach beendeter Destillation das ausgeschiedene Jod durch Kochen auf dem Drahtnetz vertrieben, noch 5—10 Minuten weiter erhitzt und nach dem Erkalten der noch vorhandene Überschuß an Jodat wieder mit Thiosulfat bestimmt. Die Art der Berechnung zeigen die folgenden Ausführungen: Man stelle die Kaliumjodatlösung am besten gleich einer  $\frac{1}{10}$ -N-Thiosulfatlösung, sie enthält dann nach der Gleichung:  $\text{KJO}_3 + 5\text{KJ} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{J}$   $\frac{1}{8}$  Molekül Kaliumjodat im Liter gelöst. Eine Normal-Sulfitlösung enthält  $\frac{1}{2}$  Molekül  $\text{SO}_2$  im Liter, hiernach entsprechen  $2\text{KJO}_3 = 5\text{SO}_2$  und 12 ccm Jodatlösung (Wirkungswert gleich einer  $\frac{1}{10}$ -N-Thiosulfatlösung) = 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -N-Sulfitlösung oder 6 ccm Jodatlösung = 5 ccm Sulfitlösung. Man hat also von der Anzahl der reduzierten Kubikzentimeter Jodatlösung ein Sechstel zu subtrahieren und die erhaltene Zahl mit dem Äquivalent von S bzw.  $\text{SO}_2$  also mit 16 bzw. 32, bei  $\frac{1}{10}$ -Normallösungen mit 1,6 bzw. 3,2 zu multiplizieren, um die Menge des vorhandenen Schwefels oder Schwefeldioxydes in Milligramm zu erhalten. Das Verfahren liefert bei Einhaltung der erwähnten Bedingungen gute Resultate und die Einwendungen, die Kerp<sup>2</sup> gegen das Destillationsverfahren vorbrachte, beruhen auf fehlerhafter Versuchsanstellung. Für die Bestimmung des Gesamtschwefelgehaltes im Leuchtgas in Form von  $\text{SO}_2$  in den aufgefangenen Verbrennungsgasen eignet sich das neue Verfahren gleichfalls, wenn man die unterwegs sich im Luftstrom zu Schwefelsäure oxydierende Menge schwefliger Säure berücksichtigt.

*Zur Bestimmung von Schwefel- und Phosphorsäure in Nahrungsmitteln, Fäces und Urin* empfiehlt W. L. Dubois<sup>3</sup> folgende

1. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 649. 2. Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt 1904, 21, 169. 3. Journ. Amer. Chem. Soc. 27, 729.

**Modifikation** der von Neumann und Meinertz<sup>1</sup> angegebenen Methode zur Veraschung von Nahrungsmitteln u. s. w.: 4 g frische oder 2 g getrocknete Nahrungsmittel oder 1,5 g getrocknete Fäces werden in einem 100 ccm-Nickeltiegel, bei trocknen Materialien nach Anfeuchtung mit 2 ccm Wasser, mit 5 g wasserfreier Soda und 5 g Natriumsuperoxyd innig gemischt. Bei getrockneten Fäces kann das Natriumsuperoxyd auf einmal zugesetzt werden, bei getrockneten Nahrungsmitteln wird erst die Hälfte und nach kurzem Stehen der Rest zugemischt. Der Tiegel wird über einer kleinen Spiritusflamme erhitzt, bis die Masse trocken ist (ca.  $\frac{1}{2}$  Stunde lang), dann wird die Flamme gesteigert und man erhitzt solange, bis die Masse zerfällt und leicht gepulvert werden kann. Die Masse wird nun erkalten gelassen, nach dem Erkalten gepulvert, mit Natriumsuperoxyd bedeckt und zuerst über mäßiger Flamme, schließlich über dem Gebläse bis zur Verflüssigung erhitzt. Der geschmolzenen Masse wird noch etwas Natriumsuperoxyd zugesetzt, damit die Oxydation sicher vollständig ist. In der Lösung der erkalteten Schmelze werden Schwefel und Phosphorsäure wie bei der Osborneschen Methode bestimmt.

*Die Bestimmung der Phosphorsäure in den Nahrungsmitteln* führt E. Fleurent<sup>2</sup> wie folgt aus: 10–20 g der wenn nötig vorher getrockneten und gepulverten Substanz übergießt man in einem 300 ccm-Kolben mit 50–100 ccm rauchender Salpetersäure (d. 1,48), erhitzt zunächst vorsichtig, dampft die Flüssigkeit dann auf einige Kubikzentimeter ab und bringt den Rückstand bei 110 bis 120° zur Trockne. Diesen Rückstand übergießt man mit 15 bis 20 ccm Schwefelsäure (aus  $\frac{2}{3}$  konz. und  $\frac{1}{3}$  rauchender S.), setzt 1 g Quecksilber hinzu und beendet die Operation nach dem Kjeldahlschen Verfahren. Man verdünnt schließlich mit destilliertem Wasser, sättigt die Schwefelsäure unter Abkühlen mit Ammoniak, spült die Flüssigkeit in ein Becherglas, als Waschwasser ein Gemisch von 500 ccm Ammoniak, 200 g Chlorammon und Wasser ad 1000 ccm benutzend, fällt mit Magnesiamixtur und beendet die Bestimmung in üblicher Weise.

*Bestimmung von Phosphorsäure nach der Methode der Verbrennung mit Magnesiumnitrat und der Digestion mit Säure*; von B. L. Hartwell, A. W. Bosworth und J. W. Kellogg<sup>3</sup>. Verff. bestimmen den Gehalt von Rüben und Hafer an Phosphorsäure nach folgenden Methoden: 5 g der Substanz wurden mit 10 ccm der offiziellen (amerikanischen) Magnesiumnitratlösung und genügend Wasser durchfeuchtet, alsdann getrocknet und verascht. Der Rückstand wurde zur Abscheidung der Kieselsäure in üblicher Weise behandelt, das Filtrat mit Ammoniak neutralisiert und nach Zusatz von 30 g Ammoniumnitrat, 40 ccm verdünnter Salpetersäure und 40 ccm Molybdänlösung eine Stunde lang bei 65° digerierte. Die Phosphorsäure wurde dann in üblicher Weise als Mag-

1. Dies. Bericht 1904, 230. 2. Bull. de la Soc. chim. de Paris (8) 33, 101. 3. Journ. Amer. Chem. Soc. 1905, 240.

nesiumpyrophosphat zur Wägung gebracht. Andererseits wurden 5 g Substanz unter Zusatz von wenig Säuregemisch (gleiche Teile konz. Schwefelsäure und Salpetersäure) schwach erhitzt und unter Steigerung der Hitze bis mindestens 40 ccm Säuregemisch hinzugeben. Nach dem Verdünnen und Abkühlen wurde die Flüssigkeit ammoniakalisch gemacht, mit Salpetersäure angesäuert und wie oben weiter behandelt. Die Resultate der letzteren Methode waren durchschnittlich 3 % höher als diejenigen des Magnesiumnitratverfahrens, was nach Ansicht der Verff. auf eine Verunreinigung des Magnesiumpyrophosphats bei der Säuremethode zurückzuführen ist.

*Zur Bestimmung der Salpetersäure in Flüssigkeiten, die viel organische Substanz enthalten, empfiehlt A. Pagnoul<sup>1</sup> folgendes Verfahren:* Man hat dazu nötig: 1. Bleiessig; 2. salpetersäurefreie Tierkohle, die man durch Glühen gewöhnlicher Tierkohle im geschlossenen Platintiegel erhält; 3. eine Lösung von 40 g Kaliumpermanganat und 10 g Natriumkarbonat zu 1 l; 4. das Grandval-Lajoux'sche Reagens (10 g krist. Karbolsäure und 70 ccm reiner Schwefelsäure); 5. eine Vergleichsflüssigkeit, die erhalten wird durch Eindampfen von 10 ccm einer Natronsalpeterlösung, die in 10 ccm 1 mg Salpetersäure enthält, zur Trockne, Zufügen von 50 Tropfen des Reagens, Wasser und tropfenweisen Zusatz von Ammoniakflüssigkeit bis zur bleibenden Gelbfärbung. Dann füllt man zu 100 ccm auf und erhält so eine Lösung, deren Färbung dem Gehalte von 1 mg Salpetersäure in 1 l entspricht. Man hebt sie am besten in zugeschmolzenen Röhren von 2 cm Durchmesser auf. Die Ausführung der Salpetersäurebestimmung in einem Rübensaft geschieht nun in der Weise, daß man in einem 100 ccm-Kölbchen 10 ccm Rübensaft und 2 ccm Bleiessig mit Wasser zu 100 ccm auffüllt und filtriert. 10 ccm des Filtrates werden mit 4—5 ccm der Permanganatlösung zum Sieden erhitzt, wobei die Flüssigkeit sich entfärbt. Mit dem Zusatze von Permanganatlösung wird fortgefahren, bis die Rotfärbung nicht mehr verschwindet. Dann fügt man 0,1—0,2 g Tierkohle zu und füllt nach dem Erkalten zu 100 ccm auf, schüttelt durch und filtriert. Von dem klaren und farblosen Filtrate, das in 100 ccm 1 ccm Rübensaft enthält, dampft man einen gewissen Teil ein und behandelt den Rückstand mit dem Grandval-Lajoux'schen Reagens in derselben Art wie die Vergleichsflüssigkeit. Der kolorimetrische Vergleich erfolgt in bekannter Weise.

*Ein neues einfaches Verfahren zur Bestimmung der Salpetersäure bei Gegenwart von organischer Substanz; von B. Pfl<sup>2</sup>.* Verff. empfiehlt unter Angabe eines geeigneten Apparates die Salpetersäure bezw. die Nitrate mit Eisenchlorür und Salzsäure zu Stickoxyd zu reduzieren, dieses durch eine Waschflasche mit 15 % iger Natronlauge unter Luftabschluß in ein Absorptionskölbchen mit  $\frac{1}{10}$  N-Kaliumpermanganat zu leiten und nach Absorption

1. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, 359. 2. Ebenda 1905, II, 101.

des Stickoxydes den Überschuß der angewandten Permanganatlösung mit Eisenoxydul zurückzutitrieren.

*Über Fettbestimmung;* von L. Liebermann<sup>1</sup>. Verf. untersuchte, ob etwa bei der Verseifung und der damit verbundenen Zerstörung der eiweißartigen Substanzen aus diesen ätherlösliche Substanzen in größerer Menge entstehen. Versuche mit absolut fettfreiem Pepton und Eiereiweiß ergaben, daß solche ätherlösliche Stoffe bei Liebermanns Methode nur in ganz geringer Menge entstehen, die etwa mit 0,015 % in Rechnung gebracht werden können, also auf das Resultat der Fettbestimmung so gut wie ohne Einfluß sind. Dasselbe gilt für gereinigte Cellulose. Bei dieser Gelegenheit wurde die Angabe Pflügers und seiner Schüler abermals bestätigt, daß einfache Extraktion mit Äther zur völligen Entfernung des Fettes nicht genügt. Die einfache Extraktionsmethode gibt nur dann mit der Verseifungsmethode annähernd stimmende Resultate, wenn tagelang mit Alkohol und hernach mit Äther extrahiert wird. Verf. sieht den Grund für dieses Verhalten in der Gegenwart der Lecithalbumine, denen das Lecithin, wenn überhaupt vollständig, so doch nur schwer entzogen werden kann. Nach der Verseifungsmethode erhält man aber auch jene Fettsäuren, welche im Molekül der Lecithine vorhanden sind. Daher kommt es auch, daß an Lecithinalbuminen reiche Stoffe, wie z. B. Eigelb, besonders große Abweichungen erkennen lassen. Verf. zeigte endlich an einem Versuche, daß seine Methode mit einer geringen Modifikation auch die Bestimmung der nicht verseifbaren ätherlöslichen Bestandteile (Cholesterin) gestattet.

*Notizen zur Fettbestimmungsmethode;* von G. Rosenfeld<sup>2</sup>. Nachuntersuchungen verschiedener neuerdings empfohlener Fettextraktionsmittel, wie Petroläther, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff, führten Verff. zu dem Resultate, daß die beste Methode bisher immer noch das von ihm empfohlene Verfahren sei: zweimalige Ausführung einer Prozedur, die in  $\frac{1}{4}$ stündigem Auskochen mit Alkohol und 6stündiger Extraktion mit Chloroform besteht. Dieses Verfahren ist das bisher geeignetste, was Menge und Stickstofffreiheit des Extraktes betrifft. Aufschließung der zu untersuchenden Substanz mit Alkohol im Bombenrohr gibt sehr günstige Resultate, ist jedoch zu kompliziert.

*Ein weiterer Beitrag zur Methode der Fettbestimmung;* von Max Müller<sup>3</sup>. Aus den Versuchen des Verfs. ergab sich, daß gegenüber dem Lehmannschen Verfahren (Extraktion durch Äther in Kugelmöhlen) das Dormeyersche Verfahren im allgemeinen zu hohe Resultate liefert, da bei der Spaltung der Eiweißverbindungen in den Äther Substanzen übergehen, welche ihres hohen Stickstoffgehaltes wegen nicht mehr als »Fett« bezeichnet werden können. Das Verfahren von Soxhlet gibt zu niedrige Werte, da der Äther die Substanz nicht genügend durchdringen kann.

1. Pflügers Archiv 1905, 481. 2. Centralbl. f. inn. Med. 1905, No. 14. 3. Frühlings Landw. Ztg. 52, 767 u. 831.



*Bestimmung der stickstoffhaltigen Substanz in Nahrungsmitteln*; von R. Corradi<sup>1</sup>. Die Varrentrapp-Willsche Stickstoffbestimmungsmethode liefert bei vorsichtigem, gleichmäßigen Erhitzen und bei Verwendung von ganz trockenem, völlig reinem Natronkalk und trockener Substanz gute Resultate. Bei dem wegen seiner Einfachheit meist bevorzugten Kjeldahlschen Verfahren muß man auch stets einen blinden Versuch anstellen und die Substanz vorher trocknen. Von Milch nimmt man zweckmäßig 15 g, von Mehl 1—2 g, von Brot 3 g, von Fleisch oder Käse 0,5 g. Gegenüber der direkten Bestimmung von Legumin in Hülsenfrüchten mittels Sodalösung und Fällen mit Salzsäure lieferte die Kjeldahlsche Methode um 0,5—0,8, die Varrentrapp-Willsche um 0,3—0,5 % höhere Werte. Die letztere gab bei Milch um 0,4—0,9 % niedrigere Zahlen als bei der direkten Bestimmung des Kaseins durch Essigsäure, während die Kjeldahlsche Methode in diesem Falle ganz versagte und Differenzen bis zu 1½ % ergab. Bei Mehl ist die Monniersche Methode zur Bestimmung des Glutins ganz unzuverlässig, während die Kjeldahlsche Methode 0,2—0,5 % höhere Zahlen als die Varrentrapp-Willsche ergab.

*Die Bestimmung von reduzierenden Zuckerarten und Dextrinen bei Gegenwart von Stärkemehl und löslicher Stärke*; von J. Wolff<sup>2</sup>. Zur Bestimmung der drei Gruppen: Zuckerarten, Dextrine und lösliche oder unlösliche Stärke läßt man nach Verf. auf 4,5%ige Stärkeaufschlammung während 3—5 Stunden bei einer Temperatur von 45—60° 5—10 ccm eines 10%igen Gerstenauszuges einwirken. Alsdann füllt man auf 50 ccm auf und bestimmt den reduzierenden Zucker, den man als Maltose oder Glykose berechnet. 25 ccm werden in einem graduierten Kölbchen mit gesättigter Baryhydratlösung auf 50 ccm aufgefüllt, wobei die Stärke vollständig ausgefällt wird, die Dextrine aber in Lösung bleiben. Nach kräftigem Schütteln filtriert man und versetzt 20 ccm des Filtrates zur Ausfällung des überschüssigen Barytes mit 0,25 cm Schwefelsäure. Durch ¼stündiges Erhitzen im Autoklaven bei 120° führt man die Dextrine in löslichen Zucker über, worauf man neutralisiert, auf 50 ccm auffüllt und den Zucker mit Fehlingscher Lösung bestimmt.

*Studien über die Tollenssche Phloroglucin-Salzsäure-Reaktion auf Pentosen*; von E. Pinoff<sup>3</sup>. Die beim Erwärmen der Pentosen enthaltenden Flüssigkeit mit Salzsäure und Phloroglucin entstehende kirschrote Flüssigkeit zeigt im Spektrum einen starken Absorptionsstreifen zwischen D u. E rechts von der Natriumlinie. Verf. fand, daß außer dem Pentosenstreifen rechts von der Natriumlinie noch ein zweiter links von ihr im roten Teile und ein dritter Streifen im Blau vorhanden ist. Weitere Versuche ergaben, daß je nach

1. Giorn. Farm. Chim. 1905, 289; d. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, II, 606. 2. Annal. chim. analyt. 1905, 288; d. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 526. 3. Ber. d. D. chem. Ges. 1905, 766.

den angewandten Mengen Pentose, Phloroglucin und Salzsäure 1, 2 oder 3 Absorptionsstreifen neben einander entstehen. Den drei Streifen entsprechen höchstwahrscheinlich drei Verbindungen, denn man kann drei Lösungen herstellen, von denen jede nur einen der drei Streifen zeigt. Beim Erhitzen mit Salzsäure gehen die andere Streifen zeigenden Lösungen in solche über, die allein den Streifen in gelb, den Pentosenstreifen besitzen.

*Über die Bestimmung der Methylpentosane neben den Pentosanen*; von W. B. Ellet und B. Tollens<sup>1</sup>. Verff. destillieren zur Bestimmung der Methylpentosane neben den Pentosanen die Substanz mit Salzsäure, fällen die gemengten Phloroglucide des Furfurols und des Methylfurfurols aus, filtrieren, waschen, trocknen und wägen sie, extrahieren sie dann mit Alkohol, wobei das Furfurol-Phloroglucid in Lösung geht, und trocknen und wägen das als Rückstand verbliebene Furfurol-Phloroglucid. Aus der Differenz der beiden Wägungen, d. h. dem Methyl-furfurol-phloroglucid wird das Methylpentosan nach der von Verff. aufgestellten Formel berechnet.

*Bestimmung von Salicylsäure in Nahrungsmitteln*; von E. T. Harry und W. R. Mummery<sup>2</sup>. Bei Gegenwart von Gerbsäure ist die kolorimetrische Bestimmung kleiner Mengen von Salicylsäure mit Schwierigkeiten verbunden. Verff. haben ein Verfahren zur Abscheidung der Salicylsäure ausgearbeitet, das auf der Unlöslichkeit von Bleitannat und der Löslichkeit von Bleisalicylat in Alkaliläugen beruht. Die Ausführung geschieht in folgender Weise: Man mischt 50,0 g des zu untersuchenden Materials mit wenig Wasser, setzt 15–20 ccm Bleiessig und weiter 25 ccm  $\frac{1}{1}$  N-Natronlauge hinzu. Nun fügt man 15–20 ccm  $\frac{1}{1}$  N-Salzsäure hinzu, füllt mit Wasser auf 300 ccm auf, filtriert 200 ccm ab, schüttelt das Filtrat dreimal mit Äther aus und bestimmt die Salicylsäure in üblicher Weise. Je nach dem Untersuchungsmaterial muß man unter Umständen andere Mengenverhältnisse von Bleisubacetat, Natronlauge u. s. w. anwenden, die sich bald aus der Praxis ergeben.

*Eine Fehlerquelle beim Nachweise der Salicylsäure in den Geweben, in den organischen Flüssigkeiten und in den Nahrungsmitteln*; von V. Ducceschi<sup>3</sup>. Verf. beobachtete, daß der Extrakt aus Geweben oder organischen Flüssigkeiten, in denen der Nachweis der Salicylsäure geführt werden soll, oft die klassische Reaktion mit Eisenchlorid nicht gibt und konnte feststellen, daß dies von der gleichzeitigen Anwesenheit von Milchsäure im ätherischen Extrakte abhing. Er schlägt zur Vermeidung dieser Fehlerquelle vor, den wässerigen Auszug der Gewebe oder der organischen Flüssigkeiten vor der Extraktion mit Äther mit Bleizucker zu behandeln, da dadurch die Salicylsäure aus einer neutralen oder

1. Ber. d. D. chem. Ges. 1905, 492.  
3. Arch. di Farmacol. Bd. IV, 23.

2. The Analyst. 1905, 124.

schwach alkalischen Lösung gefällt wird, während unter denselben Bedingungen die Milchsäure in Lösung bleibt.

*Die Ausschüttelung künstlicher Farbstoffe aus Nahrungsmitteln* soll mit einem Gemisch gleicher Volumina Amylalkohol, Äthylalkohol und Wasser, die sich vollkommen mischen, leicht zu bewerkstelligen sein. Stoffe, die bei den üblichen Ausschüttelungen in Amylalkohol schwer übergehen, lassen sich auf diese Weise leicht isolieren, besonders aus eingemachten Früchten, welche die künstlichen Farbstoffe meist sehr fest halten. Man verreibt 5 g derselben gut mit 5 g Wasser, erwärmt mit je 10 g starkem Weingeist und Amylalkohol und fügt nach dem Erkalten mehr Wasser zu. Es scheidet sich dann der mit Farbstoff beladene Amylalkohol aus<sup>1</sup>.

*Pflanzenrot, ein Orseillefarbstoff.* Wie die Untersuchungsanstalt des Allgem. österreich. Apotheker-Vereins<sup>2</sup> berichtet, kann der unter dem Namen »Pflanzenrot« im Handel befindliche Farbstoff aus Orseilleextrakt leicht einen Teerfarbstoff vortäuschen. Mit dem Alizarin hat er das gemeinsame, daß er in Amylalkohol mit violetter Farbe löslich ist, wenn man die wässrige Lösung mit Ammoniakflüssigkeit und Amylalkohol schüttelt; ebenso färbt er gebeizte Wolle beim Kochen in angesauerter Lösung.

*Notiz über den Nachweis von Orseille, Persio und anderen Flechtenfarbstoffen*<sup>3</sup>. Das übliche Verfahren zum Nachweise von Teerfarbstoffen in Nahrungsmitteln beruht darauf, daß Wolle in saurem Bade gefärbt, der Farbstoff mit Ammoniak ausgezogen und nach dem Ansäuern ein zweites Stück Wolle gefärbt wird. Sind Flechtenfarbstoffe zugegen, so können diese nach dem angegebenen Verfahren fälschlich als Teerfarbstoffe angesehen werden. Zur Unterscheidung empfiehlt L. M. Tolman<sup>4</sup> die ammoniakalische Lösung mit Amylalkohol auszuziehen. Es gehen Teer- und Flechtenfarbstoffe in Lösung, aber nicht die natürlichen Farbstoffe der Früchte und Weine. Der purpurrote Amylalkoholauszug wird auf dem Wasserbade eingedampft und durch wässrige Lösung des Rückstandes mit Zinn und Salzsäure reduziert und mit Eisenchlorid wieder oxydiert. Dabei werden die Azofarbstoffe, welche als Orseilleersatz in Frage kommen, zerstört, die Flechtenfarbstoffe bleiben erhalten.

*Orseille-Extrakt zum Färben und Drucken*<sup>4</sup>. Unter diesem Namen wurde ein Farbstoff in Form von kleinen unregelmäßigen, dunkelgrünen Stückchen eingeführt. Derselbe wird hergestellt, indem das wässrige Rohextrakt von Orseille (*Rocella tinctoria* oder *R. fuceiformis*) in Gegenwart von Ammoniak einem Gärungsprozeß unterworfen wird. Die Flüssigkeit wird hierauf durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, und etwaige Verunreinigungen werden durch Abfiltrieren entfernt. Durch weiteren Zusatz von

1. Pharm. Weekbl. 1905, No. 44; d. Pharm. Ztg. 1905, 1022.  
2. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 500. 3. Journ. Amer. Chem. Soc. 1905, 25. 4. Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 1153.

verdünnter Schwefelsäure wird der Farbstoff niedergeschlagen und darauf getrocknet. Das so erhaltene Produkt wird mit rauchender Schwefelsäure sulfoniert in den Handel gebracht. Das Produkt wurde als Farbstoff mit einem Zolle von 30 % belegt, da das Produkt ein in Wasser löslicher Säurefarbstoff und nicht mehr der Rohfarbstoff »Orseille« ist. Ein »Orseille-Extrakt extra« wird auch zum Färben von Nahrungsmitteln empfohlen.

## B. Spezieller Teil.

### Milch.

*Zur Frage der polizeilichen Vorschriften über Vorzugsmilch und über den Mindestfettgehalt der Milch überhaupt; von B. Martiny<sup>1</sup>.*

*Über den Einfluß des Asparagins auf die Erzeugung der Milch und ihrer Bestandteile; von Th. Pfeiffer, A. Einecke und W. Schneider<sup>2</sup>.*

*Untersuchungen über den Einfluß von Reizstoffen auf die Fettaufnahme, Verdaulichkeit und Milchsekretion bei reizlosem und normalem Futter; von G. Fingerling<sup>3</sup>.*

*Untersuchungen über den Einfluß des als Zulage zu einem knapp bemessenen Grundfutter gegebenen Nahrungsfettes und der anderen Nährstoffe auf die Milchproduktion; von A. Morgen, C. Beyer und G. Fingerling<sup>4</sup>.*

*Läßt die Milch sich in ihrer Zusammensetzung durch Futter beeinflussen? von O. Jensen<sup>5</sup>.*

*Über den Einfluß der Mineralstoffe der Nahrung auf die Milch; von O. Jensen<sup>6</sup>.*

*Über die Giftigkeit der Kornrade und deren Wirkung auf die Milchproduktion; von Zielstorff<sup>7</sup>.* Zur experimentellen Prüfung dieser Frage wurden Versuche an gesunden, an tragenden und an kranken Tieren vorgenommen. Es ergab sich, daß die Verfütterung von kornradehaltigem Futter, wie es im normalen Betriebe des Müllereigewerbes gewonnen wird, bei unseren Haustieren (Rindern und Schweinen) keine Vergiftung hervorruft. Sogar ein Futter mit 40 % Radegehalt wird von Kühen ohne Nachteil gefressen. Die Milchproduktion wird, soweit Milchmenge, MilCHFett und Trockensubstanz in Frage kommen, eher vorteilhaft als nachteilig beeinflusst. Die Kornrade schädigt dagegen die Qualität der Butter in erheblichem Grade und ist deshalb für Milchvieh ein bedenkliches Futter.

*Über den Übergang des Nahrungsfettes in die Milch; von Gogitidse<sup>8</sup>.* Verf. stellte Versuche mit japanischem Wachse und mit Leinölseife bei einer Ziege an, wobei in ersterem Falle eine Veränderung des Milchfettes nicht beobachtet wurde, wohl aber in

1. Zeitschr. f. Fleisch- u. Milchhygiene 1906, 109; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 119. 2. Mitt. d. landw. Instituts d. Univ. Breslau 1905, 179; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 451. 3. Landw. Versuchs-Stat. 1905, 11; ebenda. 4. Ebenda 251; ebenda 452. 5. Landw. Jahrb. d. Schweiz 1905; ebenda. 6. Rev. Génér. du Lait 1905, 275 u. 297; ebenda. 7. Frühlings Landw. Zeitung 1905, 569. 8. Zeitschr. f. Biolog. 1905, 29, 403.

letzterem. Durch Fütterungsversuche mit Walrat stellte Verf. noch fest, daß die höheren Alkohole der Nahrung nicht in die Milch übergehen. Aus den Versuchen schließt der Verf., daß der Übergang neutraler Nahrungsfette in die Milch nach vorausgegangenem Zerfall in ihre Komponenten, aus denen später durch die Tätigkeit der Drüsenzellen wieder Fett durch Synthese gebildet wird, sehr wahrscheinlich ist.

*Über den Einfluß der Brunst auf die Zusammensetzung der Milch;* von G. Fascetti<sup>1</sup>. Verf. stellte fest, daß die Milch zur Zeit der Brunst höheres spezifisches Gewicht und höheren Fettgehalt aufwies. Die Menge der Trockensubstanz und der Eiweißstoffe war erhöht, beim Milchezucker und bei den Mineralbestandteilen war eine Änderung nicht eingetreten. Bei Eintritt der Brunst verringerte sich die Milchmenge bei zweimaliger Melkzeit um je etwa 0,1—1,4 Liter.

*Über den Einfluß des Hegelundschen Melkverfahrens auf die Milchabsonderung;* von A. Wenk<sup>2</sup>.

*Über gebrochenes Melken unter Anwendung der Hegelundschen Melkmethod;* von H. Svoboda<sup>3</sup>.

*Über die Beziehungen zwischen dem Melkverfahren und der Zusammensetzung der Milch;* von Fr. Krull<sup>4</sup>. Verf. besprach zunächst die vorhandene Literatur und sodann seine eigenen Versuche. Letztere ergaben, daß bei verschiedenen Melkarten der Fettgehalt der Milch sehr schwanken kann, während der Gehalt an den sonstigen Milchbestandteilen ziemlich gleich bleibt. Die Schwankungen des Fettgehaltes werden durch rein mechanische Ursachen, die außerdem von der individuellen Beschaffenheit des Euters abhängig sind, hervorgerufen.

*Untersuchungen über das Verhalten der fettfreien Trockensubstanz bei gebrochenem Melken;* von F. Lauterwald<sup>5</sup>. Verf. fand bei der Umrechnung der von Svoboda<sup>6</sup> angegebenen Untersuchungsergebnisse sowie durch einige eigene Milchuntersuchungen, daß die fettfreie Trockensubstanz bezogen auf Milchplasma fast durchweg in den zuerst ermolkenen Anteilen die gleiche ist, wie in der zuletzt aus dem Euter kommenden Milch. Tatsache ist es, daß beim gebrochenen Melken der Fettgehalt in den einzelnen Fraktionen steigt.

*Die Zusammensetzung der Milch der verschiedenen Zitzen und der einzelnen Fraktionen eines ganzen Gemelkes;* von G. Köstler<sup>7</sup>. Verf. fand, daß die verschiedenen Viertel eines und desselben Euters ganz verschieden sein können bezüglich der Milchleistung sowohl qualitativ als auch quantitativ. In bezug auf Fettgehalt und Säuregrad der einzelnen Zitzengemelke kommen extreme Verhältnisse vor. Die aus den einzelnen Zitzen normalerweise gemolkene Milch zeigt einen regelmäßig ansteigenden Fettgehalt und hierdurch wird entsprechend das spez. Gewicht und die Trockensubstanz beeinflusst.

---

1. Rev. Général. du Lait 1905, 385. 2. Molk.-Ztg. Berlin 1905, 169; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 453. 3. Chem.-Ztg. 1905, 469; ebenda. 4. Mitteil. d. landw. Institut. Leipzig Heft 7. 5. Milchwirtsch. Centralbl. 1905, 385. 6. Chem.-Ztg. 1905, 468. 7. Jahresber. d. bernischen Molkereischule Rütli-Zollikofen 1904, 39.

*Über antiseptisches Melken; von V. Willem und A. Miele<sup>1</sup>. Kann durch Melken eine keimfreie Milch erhalten werden?;* von V. Willem und A. Minne<sup>2</sup>. Verff. sind entgegen anderen Beobachtern der Ansicht, daß eine eigentliche Enterflora nicht besteht, sondern daß die in den Milchkanälen vorkommenden Bakterien aus der Stallluft oder aus der Haut der Tiere stammen.

*Untersuchungen über eine einfache und zuverlässige Methode zur Haltbarkeitsprüfung der Milch; von W. Morres<sup>3</sup>.* Verf. stellte Versuche an, den für die Alkoholprobe zur Feststellung der Haltbarkeit der Milch erforderlichen 68%igen Alkohol durch entsprechend verdünnten denaturierten Alkohol zu ersetzen. Letzterer ist jedoch nicht verwendbar, da derselbe bei der Verdünnung sich trübt und außerdem die Denaturierungszusätze die Probe beeinflussen. Bei der Anwendung von Alkohol verschiedener Stärke (66—72%ig) zeigte sich, daß die zum Eintritt der Gerinnung erforderlichen Säuregrade umgekehrt proportional waren der Höhe des Alkoholgehalts. Mit letzterer dagegen wuchs die Größe der sich bildenden Flocken. Alkoholprobe und Säuregrade deckten sich nicht immer. Von Milchproben von gleichen Säuregraden, aber verschiedenem Verhalten gegen Alkohol waren die bei letzterer Probe nicht gerinnenden stets länger haltbar.

*Die sogen. keimtötende Eigenschaft der Milch,* welche in den Streit um die Zweckmäßigkeit der Milchsterilisation bekanntlich ebenfalls mit einbezogen worden ist, ist nach neueren Versuchen von A. Stocking<sup>4</sup> nicht in dem Maße vorhanden, wie dies von anderer Seite angenommen worden ist. Seiner Meinung nach beruht die Abnahme der Keimzahl in einer normalen Milch während der ersten Stunden nach dem Melken nicht auf einer »keimtötenden Bedingung oder Eigenschaft«, die dieser Milch innewohnt, sondern auf der jeder Milch zukommenden, daher natürlichen Eigenschaft derselben, für die darin bald untergehende Bakterienflora kein geeigneter Nährboden zu sein. Wenn auch frische Milch typische Milchsäureorganismen, namentlich *Bac. lactis acid*i und aerogenes, nur in geringer Anzahl enthält, so hat man dennoch eine fortgesetzte Vermehrung derselben zu erwarten. Deshalb ist das Kühlen der Milch nach dem Melken stets erforderlich, wenn man die Zunahme dieser Arten verhindern will.

*Milchhygienische Untersuchungen; von W. Kollé<sup>5</sup>.* Im Institut für Infektionskrankheiten sind unter Verff.s Leitung umfangreiche Untersuchungen über Milch angestellt worden, die folgendes ergaben: Die unter aseptischen Vorsichtsmaßregeln aufgefangene frische Kuhmilch besitzt weder auf *Bacterium Coli*, noch auf die Erreger des Typhus, Paratyphus, der Fleischvergiftungen und der Ruhr keimtötende Wirkung. Ein entwicklungshemmender Einfluß trat nur bei den Versuchen mit Ruhrbazillen zu Tage, während die Cholera vibrios zum Teil abgetötet wurden, doch kam es

1. Rev. Génér. du Lait 1905, 409; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 605. 2. Ebenda 1904, 121 u. 145. 3. Milch-Ztg. 1905, 578 u. 585. 4. Stora Agric. Exper. Stat. Bull. Nr. 37; d. Chem. Centralbl. 1905, II, 1278. 5. Klin. Jahrbuch XII; d. Münch. med. Wchschr. 1905, 275.

auch hier nie zur Vernichtung aller eingesäten Keime. Formaldehydzusatz in den von v. Behring vorgeschlagenen Mengen 1:40 000 resp. 1:25 000 hemmt in ganz keimarmer Milch einige Tage die Bakterienentwicklung und schiebt den Beginn der spontanen Gerinnung hinaus; man darf aber aus dem Zeitpunkt der Gerinnung bzw. aus dem Säuregrad der Milch keine Schlüsse auf den Bakteriengehalt ziehen, denn in nur schwach-saurer Formaldehydmilch fanden sich oft massenhaft Bakterien. Anscheinend hemmt Formaldehydzusatz elektiv nur die Milchsäurebazillen, nicht aber die peptonisierenden Bakterien. Eine äußerlich einwandfrei erscheinende Formaldehydmilch kann daher durch Bakterienreichtum und Bakterienprodukte die schädlichsten Folgen bei der Säuglingsernährung nach sich ziehen. Keiner der untersuchten Krankheitserreger wird durch den Formaldehydzusatz vernichtet. Sicherer Schutz vor der Infektion der Kinder mit den Erregern der wichtigsten Darmkrankheiten der Milch bietet das Pasteurisieren der Milch im Großbetriebe und das Aufkochen im Haushalte.

*Biologische und biochemische Studien über Milch;* von C. J. Koning<sup>1</sup>.

*Über Gemische von Rahm und Magermilch als Vollmilch* berichtete H. Schlegel<sup>2</sup>. Von einer Molkerei wurde nach Verf. ein auf 3,5 % Fett eingestelltes Gemisch aus Magermilch und Rahm als Vollmilch verkauft.

*Milch der württembergischen Molkereien.* Karl Windisch<sup>3</sup> berichtete über die vom 1. April 1903 bis 31. März 1904 im Königl. technol. Institut Hohenheim für württembergische Molkereien ausgeführten Milchuntersuchungen. Untersucht wurden 37 298 Proben. Von je 100 Milchproben hatten einen Fettgehalt von

	weniger als 2 %	2—2,95 %	3—3,95 %	4—4,95 %	5 % und mehr
1903 . . .	0,06	2,87	59,50	35,77	1,80
1900 . . .	0,06	8,75	64,59	30,38	1,27
1901 . . .	0,06	8,43	63,43	31,65	1,43
1902 . . .	0,06	8,19	61,22	34,19	1,34

Der niedrigste Fettgehalt der Magermilch wurde zu 0,08 %, der höchste zu 1,26 % gefunden. Der niedrigste Fettgehalt der untersuchten Buttermilchproben betrug 0,27 %, der höchste 3,69 %.

*Die Analyse von Milchproben im Regierungslaboratorium, mit Rücksicht auf das Nahrungsmittelgesetz;* von Th. E. Thorpe<sup>4</sup>. Der Umstand, daß die bei der Nahrungsmittelkontrolle entnommenen Milchproben beim Eintreffen im Regierungslaboratorium mehr oder weniger sauer waren, veranlaßten Verf., darüber Versuche anzustellen, ob bei saurer Milch eine Beurteilung der ursprünglichen Beschaffenheit der frischen Milch bzw. des Grades ihrer Verfälschung möglich ist; er gab ein Verfahren an, welches letztere ermöglicht.

*Zusammensetzung und Analyse der Milch;* von H. Droop-Richmond<sup>5</sup>. Verf. berichtete über die Untersuchung von 33 747 Milchproben. Es betrug wie gewöhnlich der Unterschied im Fettgehalt zwischen Morgen- und Abendmilch 0,4 %. Im Mai und Juni wird die Milch am fettärmsten, im Oktober, November und

1. Milchwirtsch. Centralbl. 1905, 49, 97, 215, 289 u. 337; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 605. 2. Ber. d. städt. Untera.-Amtes Nürnberg 1905, 17. 3. Milch.-Ztg. 1905, 61. 4. Analyst. 1905, 197; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 287. 5. Analyst. 1905, 825.

Dezember am fettreichsten. Versuche über den *Verlust an Chlor beim Glühen der Milchasche* zeigten, daß von 0,1 % Chlor in der Asche 0,008 % verloren gingen. Verf. beschäftigte sich auch mit der *Gradeinteilung bei den Gerberschen Butyrometern*. Er fand, daß das richtige Volumen, welches genau 1 % Fett entspricht, für einen Grad der Skala 0,126 ccm beträgt. Bei manchen Butyrometern ist das 1 % Fett entsprechende Volumen der Skala nur 0,124 ccm. Das mit dem Gerberschen Verfahren ermittelte Fettvolumen entspricht ungefähr 1,025 des in der Milch tatsächlich vorhandenen Fettvolumens. — Eine auffallend *fettarme Frauenmilch* hatte 10,39 % Trockensubstanz, 1,98 % Fett, 6,4 % Zucker, 1,75 % Eiweißstoffe, 0,26 % Asche und 8,41 % fettfreie Trockensubstanz. — Ein neues *Milchkonservierungsmittel* bestand aus einer Flüssigkeit vom spez. Gewichte 1,027, welche 5,6 % Wasserstoffsuperoxyd, etwas Kochsalz und Natriumphosphat enthielt und aus Pastillen, die hauptsächlich aus Soda und einem anderen Natronsalz bestanden.

*Über die Konservierung der Milchproben für die Untersuchung, insbesondere durch Formalin*; von A. Hesse<sup>1</sup>. Zur Konservierung der Milchproben eignen sich Kaliumdichromat und Kupferammoniumsulfat, wenn nur die Fettbestimmung verlangt wird, und zwar fügt man von ersterem 0,5 g, von letzterem 1 g einem Liter Milch hinzu. Formalin kann nur verwendet werden, wenn das spez. Gewicht, die Trockensubstanz, die Eiweißstoffe, der Milchezucker und die Mineralbestandteile ermittelt werden sollen. Weniger zweckmäßig haben sich Ammoniak, Ammoniumsalze, Lysol, Karbolsäure und andere erwiesen. Die Brauchbarkeit des Formalins wurde von Verf. eingehend geprüft. Ein oder mehrere Tropfen (6–10) Formalin genügen auf 100 ccm Milch für kürzere oder längere Haltbarmachung. Für die Fettbestimmung ist der Formalinzusatz störend, es dürfen für die Fettbestimmung nach Gerber der Milch nicht mehr als 4 Tropfen Formalin auf 100 ccm zugesetzt sein. Die Werte bei der Fettbestimmung nach Adams und nach der Sandmethode sind nicht brauchbar bei Formalinzusatz, wohl aber die nach der Methode von Gottlieb erhaltenen. Beim Nitratsnachweis ist der Zusatz von Formalin ebenfalls störend, so bei der Nitroacidbutyrometrie (Wechselwirkung von Formaldehyd, Eiweißstoffen und Salpetersäure), da bei dieser Reaktion nur ganz geringe Formalinmengen vorhanden sein dürfen. Die Bestimmung des Säuregrades wird durch Formalin beeinflusst, die Trockensubstanz und das spez. Gewicht nur in geringem Maße, während die Mineralbestandteile, die Eiweißstoffe und der Milchezucker (polarimetrisch) keine Veränderung erleiden. Für die Storchsche und die Guajakreaktion darf die Milch nicht mit Formalin konserviert sein.

*Untersuchungen über die Präservierung von Milchproben*; von M. Siegfeld<sup>2</sup>. Formalin und 5%ige Kaliumdichromatlösung haben sich als brauchbar zur Konservierung von Milchproben er-

1. Molkerei-Ztg. 1904, 589 und 601. 2. Milchw. Centralbl. 1905, 488.



wiesen; es verdient jedoch Formalin den Vorzug. Von mit gleichem Teile Wasser verdünnter Formalinlösung genügt ein Tropfen für 100 ccm frische Milch, bei Milch mit weit vorgeschrittener Säuerung sind zwei Tropfen notwendig. Soll die Konservierung länger als 2–3 Wochen dauern, so sind 3 Tropfen erforderlich. Weniger befriedigend sind die Ergebnisse beim Kaliumdichromat, denn durch einen Zusatz von 1 ccm 5 %ig. Lösung zu 100 ccm Milch wird nicht immer die gewünschte Wirkung erzielt.

*Neue Methode zur raschen Analyse der Milch;* von F. Bordas und Touplain<sup>1</sup>. In einer tarierten Zentrifugenröhre befindlicher, 65 %iger, mit Essigsäure angesäuerter Alkohol wird tropfenweise mit 10 ccm Milch versetzt. Nachdem man einige Augenblicke hat absetzen lassen, zentrifugiert man, gießt die Flüssigkeit ab, rührt den Rückstand wieder mit 30 ccm 50 %ig. Alkohols an und wiederholt das Zentrifugieren und Dekantieren. In den vereinigten Flüssigkeiten wird die Laktose in üblicher Weise bestimmt. Der Rückstand wird zweimal in der Weise ausgezogen, daß man ihn zuerst mit 2 ccm 96 %ig. Alkohol und darauf mit 30 ccm Äther anrührt und einige Minuten zentrifugiert. Der ätherische Auszug wird in einem tarierten Gefäß verdunstet, die zurückbleibende Butter getrocknet und gewogen. Das in dem Zentrifugenröhrchen zurückbleibende Kasein bildet ein feines Pulver, welches in der Röhre bei niedriger Temperatur getrocknet und darauf zur Wägung gebracht wird. Die Ermittlung des Aschegehaltes in 10 ccm Milch beendigt die Analyse. Die häufig in geronnenem Zustande eingelieferten Milchproben können nach dieser Methode ebenfalls gut untersucht werden.

*Neues Verfahren zur Untersuchung der Milch;* von J. Bellier<sup>2</sup>. Verf. empfiehlt Milch in einem Schwamm einzutrocknen und zur Trennung der einzelnen nicht flüchtigen Bestandteile nacheinander verschiedene Lösungsmittel anzuwenden. Zunächst wird im Soxhletischen Extraktionsapparat mit Äther das Fett entzogen, auf die Weise erhält man die Menge des Fettes und der fettfreien Trockensubstanz. Vor der weiteren Extraktion werden die Eiweißstoffe durch Formaldehyddämpfe gehärtet, indem man in einem bedeckten Becherglase den Schwamm über mit Schwefelsäure versetztem Formalin hält und diese Flüssigkeit 20–30 Minuten zum Sieden erhitzt. Alsdann wird der Schwamm mit 50 %ig. Alkohol, dem 5 % Essigsäure zugesetzt wird, gelegt und nach dem darauf folgenden Auswaschen mit Wasser getrocknet und gewogen. Im Schwamm sind alsdann nur noch die Eiweißstoffe und ein sehr geringer Teil der Mineralstoffe enthalten (im Mittel 0,01 g für 100 ccm Milch). Will man die Menge des Milchzuckers kennen lernen, so muß man in üblicher Weise eine Aschenbestimmung ausführen und diese von der Summe Milchzucker gelöste Mineralstoffe abziehen.

*Eine einfache Methode der Milchanalyse für die ärztliche*

1. Compt. rend. 140, 1099.

2. Ann. chim. analyt. 1905, 268.

*Prazis*; von Lohnstein<sup>1</sup>. Verf. hat sein Gärungssaccharometer für die Milchzuckerbestimmung verwendet. Der nicht direkt gärungsfähige Milchzucker gibt nach der Inversion Traubenzucker und Galaktose, von denen ersterer sofort vergoren wird, während bei Galaktose dieser Prozeß erst erheblich später eintritt. Durch Versuche mit reinem Milchzucker stellte Verf. fest, daß unter den vorliegenden Bedingungen die gefundene Traubenzuckermenge nicht der berechneten entsprach. Unter Berücksichtigung dieser Differenz hat er dann empirisch einen Korrektionsfaktor festgestellt. Wird nun noch das spez. Gewicht pyknometrisch oder mit dem Laktodensimeter resp. Örometer bestimmt, so läßt sich mit Hilfe einer Formel, aus der sich die Fleischmannsche Formel, die die Beziehungen zwischen spez. Gewicht, Fett und Trockensubstanz gibt, ableiten läßt, der Eiweißgehalt berechnen. Es ist also möglich, auf relativ einfache Weise und verhältnismässig genau eine Milchuntersuchung auszuführen. Besonders für die Beurteilung von Frauenmilch ist dies wichtig.

*Über die Untersuchung geronnener Milch*; von v. Wissel<sup>2</sup>. Verf. führte Bestimmungen von Fett, Trockensubstanz und spez. Gewicht aus bei geronnener, mit Ammoniak wieder verflüssigter Milch aus und gleichzeitig auch bei Süßmilch mit Ammoniakzusatz und saurer Milch ohne Ammoniakzusatz. Verf. fand, daß bei der Gipsmethode und der Methode nach Gottlieb-Röse keine Unterschiede zu bemerken waren, während die Gerbersche Methode ziemlich allgemein zu hohe Werte gab. Bestimmt man die ursprüngliche Trockensubstanz durch Eintrocknen mit Seesand in mit Ammoniak versetzter Süß- oder Sauermilch, so erhält man zu niedrige Werte, während man bei der Bestimmung des ursprünglichen spez. Gewichtes unter Zugrundelegung der Mats-Weibullischen Formel<sup>3</sup> zu hohe Resultate erhält. Wenn man zur Trockensubstanz 0,44 % hinzuzählt und beim spez. Gewicht 0,001 in Abrechnung bringt, erhält man brauchbare Resultate.

*Die sogen. Sinacid-Butyrometrie*, deren Anwendungsweise O. Richter<sup>4</sup> beschrieb, hat sich nach M. Klasserts<sup>5</sup> Versuchen nicht bewährt. Die Sichlersche Salzlösung, die dabei an Stelle der bei den Zentrifugalverfahren sonst üblichen Säuren oder Laugen verwendet wird und den Zweck hat, das in der Milch gequollene Eiweiß unter dem Einfluß der Wärme teils zu lösen, teils in sehr fein verteiltem Zustande zu Boden sinken zu lassen, erwies sich als eine Alkaliphosphatlösung, enthaltend 2,57 %  $H_3PO_4$  bzw. 1,86 %  $P_2O_5$ , entsprechend etwa 10 % Trinatriumphosphat. Das Sichlersche Alkoholgemisch, das verschiedenfarbig geliefert wird (zur Untersuchung lag rotes Gemisch vor), ist wahrscheinlich rohes Amylenhydrat, vielleicht auch ein bei der Darstellung des reinen Amylenhydrats entstehendes Nebenprodukt oder Isobutylalkohol.

1. Allg. Med. Centralztg. 1905, Nr. 18/19.

2. Milchwirtsch. Centralbl. 1905, 401.

3. Chem.-Ztg. 1893, 91.

4. Dies. Bericht 1904, 525.

5. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 12.

Trotz des bisher beobachteten Versagens der Methode glaubt jedoch Klassert, daß dieselbe zu einem einwandfreien Schnellverfahren noch ausgearbeitet werden könnte.

Über *Versuche mit der Sinacidbutyrometrie* berichtete auch Aufrecht<sup>1</sup>. Letzterer fand, daß der Vorwurf Klasserts (s. oben): die Methode sei, wie sie s. Z. vorliegt, als unbrauchbar zu bezeichnen, keineswegs gerechtfertigt zu sein scheint, und daß das Sichlersche Verfahren bei richtiger Anwendung gute Resultate liefert und der Gerberschen Methode in keiner Weise nachsteht. Man muß nur vor dem Zentrifugieren die Röhrchen 3 Minuten kräftig schütteln und dann das Ablesen bei 75° vornehmen.

Die *Sinacidbutyrometrie* erachtete später auch Klassert<sup>2</sup> für brauchbar, wenn die von Aufrecht und anderen empfohlenen Änderungen angebracht werden.

Über die neue Methode zur Bestimmung des Fettes in der Milch mit dem *Sinacidbutyrometer* von Sichler; von G. Cornalba<sup>3</sup>. Verf. fand, daß die Sichlersche Methode gegenüber der Gewichtsmethode und dem Gerberschen Verfahren nur geringe Differenzen gibt und verschiedene Übelstände der Gerberschen Methode (Unbequemlichkeiten durch Benutzung von Schwefelsäure und Amylalkohol) nicht besitzt. Auch läßt sie sich anwenden bei zentrifugierter Milch, bei Serum etc., und eine Trennung des Fettes läßt sich auch ohne Zentrifugieren in 2 Stunden vollständig erreichen.

Ein Beitrag zur Beurteilung von Sichlers *Sinacid-Butyrometrie*; von Lotterhos<sup>4</sup>. Verf. fand, daß die Methode recht brauchbare Ergebnisse liefert. Sämtliche Prüfungen vollzogen sich in glatter Weise; die Fettsäuren waren klar, lichtbrechend und scharf begrenzt. Pfropfenbildung zwischen Fett und wässriger Flüssigkeit wurde nicht beobachtet. Bei Magermilch empfiehlt es sich, die Proben nach dem erstmaligen Zentrifugieren nochmals anzuwärmen und nach erneutem Zentrifugieren abzulesen. Zur Auflösung der sauren Milch empfiehlt Verf. statt Ammoniak Kalilauge anzuwenden, welche man unter fortwährendem Schütteln tropfenweise bis zum Auftreten eines Geruches nach Heringslake zusetzt. Verf. stellte noch fest, daß der Isobutylalkohol des Handels für die Ausführung der *Sinacid-Butyrometrie* meist unbrauchbar ist.

Über die *Sichlersche Sinacid-Butyrometrie*; von W. Schneider<sup>5</sup>. Verf. kommt auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Ergebnis, daß das Sichlersche Verfahren zur Bestimmung des Fettgehaltes in der Milch dem Gerberschen Verfahren nicht gleichwertig zur Seite zu stellen ist und diesem Verfahren gegenüber auch keinen Zeitgewinn bedeutet. Auch Hoffmeister<sup>6</sup> kam zu dem Resultate, daß die *Sinacid-Butyrometrie* noch nicht genügend leistungsfähig

1. Pharm. Ztg. 1905, 165.

2. Ebenda 241.

3. Staz. sperim.

agr. Ital. 1905, 227.

4. Zeitschr. f. Unterr. d. Nahr.- u. Genußm.

1905, II, 596.

5. Chem.-Ztg. 1905, 690.

6. Milchwirtsch. Centralbl.

1905, 20.

sei, ist aber der Meinung, daß sie nach weiterer Vervollkommnung anderen brauchbaren Fettbestimmungsmethoden an die Seite gestellt werden kann.

*Über die Sinacid-Butyrometrie;* von M. Popp<sup>1</sup>. Verf. hat eine Anzahl vergleichender Fettbestimmungen nach dem Gerberschen und Sichlerschen Verfahren ausgeführt. Während die ersteren gut übereinstimmen, wichen die letzteren untereinander bis zu 0,4 % und von den ersteren bis zu 0,6 % ab. Das Sichlersche Verfahren lieferte durchweg niedrigere Zahlen als das Gerbersche, ein Beweis, daß die alkalische Flüssigkeit eine teilweise Verseifung des Fettes veranlaßt. Auch erweist sich die von Sichler angewandte Färbung des Butylalkohols (Sinol), welche die Ablesung der Fettschicht erleichtern soll, bei Magermilch als ein Übelstand. Es kann nach Verf.s Ansicht das Sichlersche Verfahren mit dem Gerberschen Verfahren wegen der grundsätzlichen Fehler und technischen Mängel nicht konkurrieren.

*Über die Sinacid-Butyrometrie in ihrer Anwendung auf Schaf-, Ziegen- und Kuhmilch;* von C. Beger<sup>2</sup>. Verf. bestimmte in je 100 Proben Schaf-, Ziegen- und Kuhmilch den Fettgehalt nach der Methode von Gerber und nach der Sinacid-Methode. Die Befunde waren bei der Kuhmilch befriedigende, bei der Ziegenmilch ergaben sich in 18 Fällen Differenzen von 0,1—0,35 % und bei Schafmilch sogar in 38 Fällen Abweichungen von 0,1—0,45 %.

*Die neueren Methoden der MilCHFettbestimmung* unterwarf M. Winkel<sup>3</sup> einer kritischen Besprechung mit dem Ergebnis, daß eine in neuerer Zeit von Gerber angegebene sogen. Alkali-Butyrometrie zu recht guten Resultaten führt. Dieselbe vermeidet, analog der Sichlerschen Sinacid-Butyrometrie die vielfach störende Anwendung von Schwefelsäure und wurde vom Verf. näher beschrieben. Die Zusammensetzung des dazu verwendeten Hilfsmittels »Alkal« wurde nicht angegeben. Die Sichlersche Sinacid-Butyrometrie bedient sich bekanntlich als alkalischen Hilfsmittels des Natriumphosphats.

Über einen *Amylalkohol* zur Gerberschen Fettbestimmungsmethode, welcher Petroleum enthielt, berichteten H. Droop-Richmond und A. Goodson<sup>4</sup>. Hierdurch wurden bei Vollmilch 0,1 %, bei Magermilch 0,06 % Fett mehr gefunden, als nach der Extraktionsmethode. Es zeigte sich, daß dieser Amylalkohol etwa 1 % Petroleum enthielt, das durch die übliche Verwendung alter Petroleumfässer zur Aufbewahrung des Amylalkohols hineingekommen sein dürfte. Beim Schleudern von 1 ccm Amylalkohol + 11 ccm Wasser + 10 ccm Schwefelsäure schied sich eine unlösliche Schicht nicht ab, bei Verwendung von 2 ccm Amylalkohol + 10 ccm Wasser + 10 ccm Schwefelsäure jedoch 0,12 Grade. Bei Prüfung der Verwendungsfähigkeit eines Amylalkohols für die Gerbersche Methode ist also das letztgenannte Mengenverhältnis

1. Molkerei-Ztg. Hildesheim 1904, Nr. 58.  
 3. Pharm. Ztg. 1905, 769.

2. Milchwirtsch. Centralbl. 1905, 547.  
 4. Analyst. 1905, 77.

innezuhalten. Auch früher mitgeteilte, durch Amylalkohol verursachte Fehlerquellen scheinen auf einen Petroleumgehalt desselben zurückzuführen zu sein.

*Einen verbesserten Apparat zur Milchfettbestimmung nach Gottlieb-Röse* empfiehlt A. Röhrig<sup>1</sup>. Der Apparat gestattet durch praktische Anbringung eines Ablaufhahnes ein bequemes Entnehmen der ätherischen Fettlösung. Die Ausführung einer Milchfettbestimmung mit dem Apparat geschieht in folgender Weise: Von der durchgeschüttelten Milch (es kann auch bereits geronnene sein) pipettiert man 10 ccm in den gereinigten Apparat, versetzt mit 2 ccm starkem Ammoniak, sodann mit 10 ccm 90 %ig. Alkohol und schüttelt jedesmal kräftig um. Sodann fügt man nacheinander 25 ccm Äther und 25 ccm niedrig siedenden, völlig flüchtigen Petroläther hinzu und schüttelt jedesmal kräftig um. Von der etwa 1 Stunde der Ruhe überlassenen Äther-Petrolätherschicht läßt man durch den Hahn 30 ccm ab, verdunstet bei 100°, trocknet und wägt. Das erhaltene Gewicht berechnet man auf die ganze Fettlösung und dividiert die Fettmenge durch das spez. Gewicht der Milch.

*Versuche über eventuelle Verseifung von Fett durch konz. Ammoniak bei der Gottlieb-Röse-Methode*; von A. Burr<sup>2</sup>. Verf. wies nach, daß bei der Verwendung von 10 oder auch 20 %ig. Ammoniak bei der Milchfettbestimmung nach Gottlieb-Röse ein Verlust an Fett durch Verseifung nicht eintritt.

*Das Galakto-Lipometer, ein neuer Apparat zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch*; von Lohnstein<sup>3</sup>. Nach dieser Methode, die für den Arzt hinreichend genaue Resultate gibt, wird in üblicher Weise aus einer alkalisch gemachten Milch durch Äther das Fett gelöst, dann die ganze Flüssigkeit in den Apparat gegeben. Die wässrige Lösung läßt man möglichst abfließen und wäscht die Ätherlösung zwei- bis dreimal mit Wasser aus. Wird jetzt der Äther verdunstet, so kann man die Höhe der Fettsäule im Meßröhrchen resp. den entsprechenden Fettgehalt direkt ablesen. Nach Angaben des Verf. betragen die Differenzen gegenüber der Gewichtsanalyse nicht mehr als 0,2 %. Gekochte sowie alte Milch lassen sich auch so untersuchen, doch kompliziert sich dann das Verfahren erheblich.

*Für die Fettbestimmung in der Milch* empfiehlt J. Dekker<sup>4</sup> folgendes Verfahren als genau und schnell ausführbar: In einem Kolben werden 10 ccm Milch mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure gekocht, bis der Kaseinniederschlag wieder ziemlich gelöst ist. Man läßt abkühlen, schüttelt die braun gewordene Flüssigkeit mit 50 ccm Chloroform aus, fügt nach etwa fünf Minuten 3 g Tragant hinzu und schüttelt wieder. Von dem gebildeten Schleim gießt man nun 40 ccm Chloroformfettlösung ab, destilliert letzteres ab, trocknet eine Stunde lang bei 100° und wägt den Rückstand.

1. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 531. 2. Milch-wirtsch. Centralbl. 1905, 248. 3. Allg. Med. Centralztg. 1905, Nr. 4. 4. Pharm. Weekbl. 1905, Nr. 48 und 49; d. Pharm. Ztg. 1906, 120.

*Zur Butterfettbestimmung in der Milch* bedient man sich nach Fr. Daels<sup>1</sup> zumeist der Methode von Gerber, die jedoch eine Zentrifuge benötigt; er machte deshalb auf eine Vereinfachung des Verfahrens durch Mullic aufmerksam. Zur Ausführung der Analyse beschickt man ein zylindrisches Gefäß mit eng ausgezogenem Hals, dessen 20 Teilstriche je 1 g Butterfett in 1000 Teilen Milch entsprechen, mit 10 ccm Schwefelsäure (d. — 1,820 bis 1,825), überschichtet mit 11 ccm Milch und gibt 1 ccm Amylalkohol vom spez. Gew. 0,815 hinzu. Darauf verschließt man mit einem Kautschukstopfen, wickelt den Apparat in ein Tuch und schüttelt kräftig durch, dann stellt man das Gefäß in ein Wasserbad von 60° bis 70° und liest nach einer Stunde ab.

*Die Anwendung von Aceton bei der Butter- und Milchuntersuchung* wurde von P. Soltsien<sup>2</sup> empfohlen. Mischt man Milch unter Umschütteln mit dem etwa zwölffachen Volumen Aceton, so scheidet sich das Nichtfett beim Stehen ab und kann mit warmem Aceton ausgewaschen werden, während Fett und Wasser im Aceton bleiben. Will man Rahm in gleicher Weise trennen, so bedient man sich am besten eines Gemisches aus 1 Vol. Aceton und 1½ Vol. reinen Äthers. Auch die Bestimmung des Fettgehaltes der Butter läßt sich mit Acetonäther leicht ausführen.

*Die Fettbestimmung in Milch und Nahrungsmitteln für Kinder und Kranke* führte C. B. Cochran<sup>3</sup> nach folgender Methode aus: In ein Fläschchen mit dünnem graduiertem Halse, etwa von der Form des Pyknometers, in welches seitlich ein senkrecht nach oben führendes Rohr einmündet, bringt man durch letzteres 5 ccm Milch und je 2,5 ccm 80 %ig. Essigsäure und konz. Schwefelsäure. Nach dem Durchmischen setzt man das Fläschchen in heißes Wasser, bis sich der Inhalt kaffeebraun gefärbt hat und kühlt hierauf ab. Alsdann gibt man 4 ccm Äther hinzu, schüttelt tüchtig durch und setzt das Gefäß wiederum in heißes Wasser, wobei der Äther verdunstet. Auf der Oberfläche der Flüssigkeit sammelt sich hierbei eine Fettschicht an, die man durch Einfüllen von heißem Wasser durch das Seitenrohr in den graduierten Flaschenhals treibt, wo ihr Volumen abgelesen werden kann. Die Skala zeigt Zehntelprozente Fett an. Bei pulverförmigen Kindernahrungsmitteln führt man eine entsprechende Menge des Pulvers mit 5 ccm Wasser durch das seitliche Rohr in das Gefäß und verfährt ebenso wie bei Milch. Um in gesüßter kondensierter Milch den Fettgehalt zu bestimmen, löst man 1 Teil derselben in 4 Teilen Wasser auf und verfährt ebenfalls wie bei Milch.

*Die Fettbestimmung in mechanisch bearbeiteter Milch*; von M. Siegfeld<sup>4</sup>. Verf. hat vergleichende Fettbestimmungen nach Gottlieb, Adams und Gerber in mechanisch bearbeiteter bzw. homogenisierter Milch ausgeführt. Die Werte nach Adams waren etwas niedriger als nach Gottlieb. Die Gerbersche Methode

1. Journ. de Pharm. d'Anvers 1905, 161.

2. Pharm. Ztg. 1905, 398.

3. Journ. Americ. Chem. Soc. 1905, 906.  
heim 1904, 931 u. 957.

4. Mol.-Ztg., Hildes-

gab noch etwas höhere Werte als die Bestimmung nach Gottlieb, die zum Teil durch längeres Zentrifugieren bedingt sein können.

*Über die Fettbestimmung in fettarmer Milch;* von Th. Sv. Thomsen<sup>1</sup>. Verf. empfiehlt folgendes Verfahren: In eine Schale werden 3 Tropfen konz. Salzsäure, 10 ccm Milch und 0,1 g Pepsin in etwa 1 ccm Wasser gelöst gegeben und die Mischung 2 Stunden bei 40° und über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Darauf wird eine Mischung aus 9 T. körnigem Kaolin und 1 T. kohlensaurem Baryum hinzugegeben, 4–5 Stunden bei 98° getrocknet und wie üblich verfahren. Verf. fand nach dieser Methode dieselben Resultate wie nach der Methode von Gottlieb-Röse und hält daher die letztere für durchaus brauchbar bei der Fettbestimmung in fettarmer Milch. M. Siegfeld und W. Rosenbaum<sup>2</sup> kamen auf Grund vergleichender Untersuchungen bei der Fettbestimmung der Magermilch nach den Methoden von Adams, Gottlieb und Gerber zu übereinstimmenden Resultaten. Dagegen lieferte die Methode von Adams bei der Untersuchung von Buttermilch zu niedrige Resultate (Differenz etwa 0,1 %). Weitere Versuche ergaben, daß bei der Gottliebschen Methode einmaliges Ausschütteln genügt, um alles Fett in Lösung zu bringen. Das bei der Gottliebschen Methode gewonnene Fett löst sich nicht klar in Äther, die Trübung rührt nach Verf.'s Ansicht von Lecithin, welches infolge von Oxydation ätherunlöslich geworden ist, her.

*Beitrag zum Nachweise eines Wasserzusatzes zur Milch;* von Utz<sup>3</sup>.

*Beitrag zum Nachweis gewässerter Milch;* von O. Bialon<sup>4</sup>. Verf. empfiehlt bei der Beurteilung der Wässerung von Milch auszugehen vom spezifischen Gewichte der fettfrei gedachten Milch (S). Man erhält letzteres nach der Formel:

$$S = \frac{100s - f}{100 - \frac{f}{0,933}},$$

worin s das spezifische Gewicht der Milch, f den prozentischen Fettgehalt und 0,933 das mittlere spezif. Gewicht des Fettes angibt. Unverfälschte Milch ergibt mindestens die Zahl 1,0323, durch Wässerung sinkt dieses spezif. Gewicht. Durch Multiplikation des spez. Gewichtes der fettfrei gedachten Milch mit dem Faktor 0,9938 findet man das spezif. Gewicht des Milchserums.

*Über den Nachweis der Wässerung und des Entrahmens der Milch;* von Touchard und Bonnetat<sup>5</sup>. Verf. haben Reihenuntersuchungen der Milch mehrerer Kühe unter verschiedenen Verhältnissen angestellt. Der Gehalt an Kasein, Milchzucker und Mineralstoffen war nahezu konstant, sodaß eine Milchverfälschung durch Wasserzusatz, wobei die genannten Bestand-

1. Landw. Versuchs-Stat. 1905, 867, 244.

3. Ebenda 209.

4. Ebenda 863.

2. Milchw. Centralbl. 1905, 5.

5. L'Industrie laitière Paris 1905, No. 1–3.

teile gleichmäßig vermindert werden, leicht nachweisbar war. Der Fettgehalt unterlag beträchtlichen Schwankungen, auch bei einigen Melkungen derselben Tageszeit an zwei aufeinanderfolgenden Tagen, so daß Vorsicht bei der Beanstandung von Milch wegen Entrahmung geboten ist.

*Den Wert der Nitratreaktion zur Erkennung des Wässerns der Milch;* von J. Adorjan<sup>1</sup>.

*Über das Vorkommen von Nitraten in der Milch;* von Henseval und Mullie<sup>2</sup>. Der Befund von Nitraten in der Milch gilt allgemein als Beweis für eine Verfälschung derselben durch Wasserzusatz, da nach den bisherigen Versuchen die Nitrate niemals durch die Brustdrüse ausgeschieden werden. Die Verff. unterzogen diese Frage einer erneuten experimentellen Untersuchung und kamen dabei zu dem Resultat, daß die Nitrate zwar keineswegs konstant, aber doch mit Sicherheit unter gewissen, noch nicht näher definierten Umständen mit der Milch ausgeschieden werden können. Der Nachweis von Nitraten in der Milch spricht also nicht ohne weiteres für eine Milchverfälschung. Die Untersuchungen wurden mittelst der Diphenylaminprobe vorgenommen.

*Die Nitratreaktion mit Diphenylamin in der Milch;* von A. Reinsch<sup>3</sup>. Bei mit Kaliumdichromat konservierter Milch läßt sich die Nitratreaktion mit Diphenylamin am leichtesten in der Weise ausführen, daß man zunächst durch Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure das Kaliumdichromat reduziert und dann filtriert. Im Filtrat läßt sich dann event. vorhandene Salpetersäure bequem mit Diphenylamin nachweisen.

*Über die physikalischen Konstanten der Milch;* von P. Ducros und H. Imbert<sup>4</sup>. Verff. fanden, daß die Gefrierpunkte der Milch im allgemeinen zwischen  $-0,54$  und  $-0,57$  liegen, nur einmal erhielten sie bei der Milch einer vermutlich kranken Kuh  $-0,533$ , und eine Probe Milch einer trächtigen Kuh gefror bei  $-0,535^{\circ}$ . Verff. haben dann während des Winters weitere Versuche über Gefrierpunkt, Refraktion, Dampftension, Dichte und Tropfenzahl (bestimmt in 5 ccm mittels des Tropfenzählers nach Duclaux) angestellt. Hierbei erwiesen sich die drei ersten Werte als ziemlich konstant, nur 2 Proben, eine 2 Tage alte und eine zähflüssige beim Kochen gerinnende, hatten einen Gefrierpunkt von  $-0,575^{\circ}$ . Die Refraktion bewegte sich zwischen  $38,0$  und  $42,5^{\circ}$ , die Tropfenzahl schwankte zwischen 126 und 142. Eine am Ende des Melk-aktes genommene Probe zeigte folgende Werte: Spez. Gew. 1,026, Gefrierpunkt  $-0,545$ , Refraktion  $38,0$ , Dampftension 136, Trockensubstanz in 100 ccm 22,5 g, Fett 13,0 g, Asche 0,49 g, Milchzucker 3,84 g, Kasein 5,24 g.

1. Zeitschr. landw. Versuchsw. Österreich 1905, 846; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 615. 2. Bull. de l'académie royale de Méd. de Belg. 1905; d. Biochem. Centralbl. 1905, 499.

3. Ber. d. städt. Unters.-Amtes Altona 1905, 17. 4. Bull. Sciences. Pharmakol. 1905, 65.



*Die physikalischen Methoden zur Milchuntersuchung mit spezieller Berücksichtigung des Gefrierpunktes und des elektrischen Leitvermögens;* von A. Schmid<sup>1</sup>. Nach Untersuchungen verfährt schwankt der Gefrierpunkt der Milch zwischen  $-0,54$  und  $-0,57^{\circ}$ . Bei saurer Milch ist der Gefrierpunkt sehr niedrig, bei Zusatz von Soda oder Natriumbikarbonat sehr hoch, durch Formaldehyd tritt ebenfalls Erniedrigung ein. Da das elektrische Leitvermögen vom Salzgehalt der Milch abhängig ist und letzterer schwankt, so sind auch die Schwankungen des Leitvermögens größer als die des Gefrierpunktes. Letztere Methode eignet sich daher zur Erkennung der Milch euterkranker Tiere, dagegen nicht zur Erkennung eines Wasserzusatzes.

*Untersuchungen über den Nachweis der Wässerung von Milch mit Hilfe des Refraktometers;* von Baier<sup>2</sup>. Verf. empfiehlt folgendes Verfahren: Nachdem das Fett durch Äther unter Zugabe von Kupferkalilauge aus der Milch abgeschieden ist, werden von der wässerigen blauen Lösung einige Tropfen in die Einlaufsöffnung des Refraktometers gebracht. Bei Milchproben mit fettfreier Trockensubstanz unter 80 % liegt im allgemeinen der Refraktationswert unter  $20^{\circ}$ , während bei Proben mit höherem Gehalte an Trockensubstanz diese Werte 20–23 betragen. Der Refraktationswert ändert sich in gleichmäßigen Abstufungen mit der fettfreien Trockensubstanz.

*Nachweis einer Milchwässerung mittels des Refraktometers;* von A. Cothureau<sup>3</sup>. Verf. hat eine größere Anzahl von Stallproben sehr verschiedener Zusammensetzung untersucht, aber in keinem Falle eine niedrigere Refraktion als  $40^{\circ}$  erhalten. Er wies jedoch darauf hin, daß selbst dann, wenn als niedrigste Grenze  $38^{\circ}$  angenommen würde, ein höherer Wert nicht unbedingt für die Reinheit der Probe sprechen würde, da eine Milch mit der Refraktion von  $44-45^{\circ}$  auch nach Zusatz von 10 % Wasser noch eine Refraktion von  $39-40^{\circ}$  geben kann. Auffallend ist die große Konstanz der Refraktion der Milch bei beträchtlichen Unterschieden in Zucker- und Aschengehalt.

*Über die refraktometrische Milchuntersuchung;* von Ackermann<sup>4</sup>. Von großer Wichtigkeit ist nach Verf. bei der refraktometrischen Milchuntersuchung die Herstellung des Serums, da bei ungleichem Arbeiten auch ein ungleich zusammengesetztes Serum erhalten wird. Ein Parallelismus zwischen fettfreier Trockensubstanz, spezifischem Gewicht des Serums und dessen Refraktion ist jedoch zu beobachten, und alle Bestimmungswerte zeigen eine Erniedrigung bei der Milch kranker Kühe. Die refraktometrische Methode kann in Sammelmolkereien zur Sichtung der eingebrachten Milch dienen, vorausgesetzt, daß die Bereitung des Serums verein-

1. d. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr- u. Genußm. 1906, I, 406.

2. Ber. d. Nahrungsmittel-Unters.-Amtes der Landw.-Kammer der Prov. Brandenburg 1904, 14.

3. Bull. Sciences Pharmacol. 1905, 68.

4. d. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr- u. Genußm. 1906, I, 405.

facht wird. Die Refraktion des Serums allein zur Feststellung eines Wasserzusatzes heranzuziehen, hält Verf. für unrichtig.

*Die refraktometrische Untersuchung der Milch;* von M. Henseval und G. Mullie<sup>1</sup>. Zur Gewinnung des Serums für die refraktometrische Untersuchung wendeten Verff. das Verfahren von Ripper an: 50 ccm Milch werden mit 1 ccm 20 %ig. Essigsäure versetzt, im Wasserbade 5 Minuten auf 65—70° erhitzt und nach dem Abkühlen filtriert. Das Lichtbrechungsvermögen kann bei gewöhnlicher Temperatur bestimmt werden, ist jedoch auf 15° (Korrektur 0,000117 für je 1°) umzurechnen. Normale Milch zeigt die Refraktion 1,3429—1,3445. Beeinflusst wird die Refraktion in erster Linie vom Milchzucker, dann auch von den Mineralstoffen, weniger von Eiweißstoffen. Durch einen Wasserzusatz von 10 % wird die Refraktion um etwa 0,00102 herabgedrückt, es kann aber infolge der natürlichen Schwankungen ein Wasserzusatz von 10 bis 15 % nicht immer mit Sicherheit auf diesem Wege nachgewiesen werden. Verff. fanden im Gegensatze zu Ripper, daß die Refraktion der Milch von kranken Kühen nicht immer herabgedrückt ist, letzteres ist nur der Fall bei Tieren, welche mit Eutertuberkulose behaftet sind; diese liefern Milch, welche äußerlich bereits so verändert ist, daß dieser Zustand sofort bemerkt werden muß.

*Vergleichende Untersuchungen über Milchwässerung mittels des kryoskopischen und refraktometrischen Verfahrens;* von H. Imbert und F. Ducros<sup>2</sup>. Verff. sind der Ansicht, daß mit Hilfe der kryoskopischen und refraktometrischen Untersuchungsmethoden eine Wässerung der Milch sich nachweisen läßt, selbst in Fällen, in welchen erfahrene Fälscher die Abweichungen der einen oder der anderen Konstante durch bestimmte Zusätze nicht oder nur wenig beeinflußt haben. Ferner gaben Verff. eine Anzahl Substanzen (Saccharose, Laktose, Glycerin, Formaldehyd, Kochsalz, Soda) an, deren Lösungen je nach der Konzentration teils den gleichen Gefrierpunkt, teils die gleiche Refraktion wie Milch zeigen. Aus diesen Substanzen lassen sich aber auch Mischungen herstellen, welche sowohl im Gefrierpunkt, als auch in der Refraktion mit der Milch übereinstimmen. Für die Praxis kommt aber hauptsächlich der Milchzucker in Betracht, dessen Zusatz zu gewässerter Milch diese bei bis zu 10 % Wasserzusatz unverdächtig erscheinen läßt.

*Betrachtungen über die chemische Analyse und die Kryoskopie der Milch;* von H. Lajoux<sup>3</sup>. Verf. schlug für gesetzliche Bestimmungen über den Milchhandel auf Grund seiner Untersuchungen vor, daß als normale Milch jede Marktmilch betrachtet werden solle, deren Gefrierpunkt zwischen —0,55° und —0,57° liegt und die den für die betreffende Gegend festgesetzten Mindestfettgehalt aufweist.

---

1. Rev. Génér. du Lait 1905, 529; d. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, 611. 2. Bull. Scienc. Pharmak. 1905, 145; d. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 611. 3. Journ. d. Pharm. et de Chim. 1905, 577.

*Über die Kryoskopie der Milch;* von M. Basset<sup>1</sup>. Winter hatte darauf hingewiesen, daß man eine Wässerung der Milch vermittelt des kryoskopischen Verfahrens nachweisen kann, da reine Milch konstant den Gefrierpunkt  $-0,55^{\circ}$  zeigt. Auf Zusatz von Wasser steigt er diesem proportional an, derart, daß man auf Grund der Formel

$$E = V \frac{0,55 - A}{0,55},$$

worin E die Menge des zugesetzten Wassers, V das Volumen, A den beobachteten Gefrierpunkt bedeutet, den Wasserzusatz berechnen kann. Bei der Wichtigkeit dieser Beobachtung wurde sie natürlich mehrfach nachgeprüft und dabei bestätigt gefunden. Auch Verf. hat die Angaben von Winter geprüft. Bei der Untersuchung der Milch verschiedener normaler Kühe aus der Umgebung von Bordeaux fand er den Gefrierpunkt konstant bei  $-0,58^{\circ}$  und  $-0,59^{\circ}$ . Es besteht eine Abhängigkeit zwischen der Menge der gelösten Substanz und dem Gefrierpunkt, derart, daß dieser für einen Zusatz von 10 % Wasser regelmäßig um  $0,06^{\circ}$  ansteigt. Die Wintersche Formel ist demnach gültig, wenn man statt 0,55 0,58 einsetzt. Bei der bekannten örtlichen und zeitlichen Verschiedenheit der Milch mag diese Zahl sich in anderen Gegenden anders gestalten, jedenfalls läßt sich mit Hilfe der kryoskopischen Methode ein Wasserzusatz von nur 5 % sicher und schnell nachweisen.

*Über die Kryoskopie der Milch;* von A. Desmoulière<sup>2</sup>. Da Veränderungen des Gefrierpunktes, hervorgerufen durch die Wässerung der Milch, sich leicht durch Zusätze kleiner Mengen von Natriumbikarbonat, Formaldehyd und Glycerin wieder ausgleichen lassen, es genügt schon ein Zusatz von 1 g Glycerin auf 1 Liter Milch, um eine Beimischung von 5 % Wasser zu verdecken, so hält Verf. die Gefrierpunktsbestimmung nicht für genügend zum Nachweise einer Milchwässerung.

*Neuere Ergebnisse der physikalisch-chemischen Untersuchung physiologischer und pathologischer Kuhmilch;* von Schnorff<sup>3</sup>.

*Weitere Untersuchungen über die Refraktion des Milchserums;* von J. Wittmann<sup>4</sup>. Nach Verf. eignet sich die Refraktionszahl des Milchserums nicht zur Erkennung der Milch von kranken Kühen, denn sowohl kranke, wie gesunde Kühe geben häufig Milch mit gleicher Refraktion. Ebenso ist die Refraktion zum Nachweise einer Wässerung der Milch allein nicht verwertbar. Auch ist Milch mit einer Refraktion unter 1,3430 nicht als verdächtig zu bezeichnen.

*Viskosimetrische Reaktion der Milch;* von E. Cavazzani<sup>5</sup>. Nach Bestimmung der Viskosität der Kuh-, der Ziegen- und der Frauenmilch stellte Verf. eine Anzahl von Versuchen an, um zu sehen, ob die Viskosität durch Zusatz von Ionen modifiziert

1. Bull. des trav. de la Soc. de Pharm. de Bordeaux Jahrg. 44, 826.

2. Journ. de Pharm. et de Chim. 1904, 499.

3. Dissertation, Zürich

1904; Molkerei-Ztg. Berlin 1905, 253.

4. Österr. Molk.-Ztg. 1905, 75.

5. Arch. di fisiol. Bd. II, No. 5; d. Bioch. Centralbl. 1905, 291.

werde. Er teilte die bei Anwendung von Sodalösungen erzielten Ergebnisse mit. Wenn man zu 2 ccm Kuhmilch 0,5 ccm  $\frac{1}{10}$  N-Lösung hinzufügt, tritt eine beträchtliche Zunahme der Viskosität auf, welche allmählich abklingt. Frauenmilch zeigt dies Verhalten nicht, Ziegen- und Stutenmilch nehmen eine Mittelstellung ein.

*Über die spezifische Wärme der Milch;* von C. Schnorr<sup>1</sup>. Verf. fand die spezifische Wärme der Milch durch Bestimmung mittels des Eiskalorimeters von Bunsen in der Modifikation von Schuller und Warta zu 1,004 bis 1,085, also wesentlich höher als Fleischmann, welcher 0,874 fand.

*Über den osmotischen Druck und das elektrische Leitungsvermögen der Milch;* von Rotondi<sup>2</sup>. Verf. bestimmte das elektrische Leitungsvermögen in elf Proben von Frauen- und Kuhmilch und fand für letztere ziemlich konstante, für erstere außerordentlich verschiedene Werte; das Leitvermögen war bei der Kuhmilch bedeutend höher. Der beobachtete Unterschied findet seine Erklärung in einem größeren Gehalte der Frauenmilch an Nichtelektrolyten, unter welchen in erster Linie die Laktose in Betracht kommt, wie dies auch aus einer Tabelle hervorgeht, in welcher vergleichende Bestimmungen der Laktosemenge, der Gefrierpunktniedrigung und des Leitungsvermögens zusammengestellt sind. Zum Schlusse wurden einige Bestimmungen des Leitungsvermögens während der Gerinnung durch Lab kurz angeführt und hervorgehoben, daß mit dem geringeren Leitungsvermögen der gekochten Milch eine erschwerte Gerinnbarkeit durch Lab einhergeht.

*Zur Schmutzbestimmung in der Milch* empfiehlt Weller<sup>3</sup> eine in Gemeinschaft mit Büchner und Goebel ausgearbeitete Methode. Eine genau abgemessene Menge (100 ccm) Milch wird mit der gleichen Menge heißen destillierten Wassers verdünnt, die Flüssigkeit vor der Saugpumpe durch ein gewogenes Filter filtriert und der Milchschnitz nach dem Auswaschen getrocknet und gewogen. Zur Filtration bedient man sich vorteilhaft eines Trichters mit eingelegter durchlochter Glasplatte.

*Über Versuche mit dem Milchschnitzprüfer Patent Fliegel* berichtete J. Klein<sup>4</sup>. Verf. fand, daß sich mit dem Fliegelschen Milchschnitzprüfer die Art des aus Milch gesammelten Schmutzes gut erkennen läßt. Es eignet sich daher der Apparat gut, um den Schmutzgehalt verschiedener Milchproben mit einander zu vergleichen.

*Nachweis künstlicher Färbung von Milch und Rahm;* von K. Farnsteiner, K. Lendrich, P. Buttenberg, A. Kickton und M. Klassert<sup>5</sup>. 100 bis 200 ccm Milch werden mit Essigsäure schwach angesäuert, auf etwa 80° erwärmt und das Koagulum durch ein Sehtuch vom Serum getrennt. Das Koagulum wird als-

1. Rev. Génér. du Lait 1905, 318. 2. Riv. di clin. pediatr. 1905, No. 2; d. Biochem. Centralbl. 1905, 453. 3. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 591. 4. Milchwirtsch. Centralbl. 1905, 805. 5. Bericht über die Nahrungsmittelkontrolle in Hamburg 1903/4, 42.

dann zur Entfernung des Milchzuckers noch zweimal mit Wasser digeriert, abgepreßt und noch feucht wiederholt mit Alkohol ausgekocht, bis letzterer nicht mehr gefärbt wird. Die alkoholischen Auszüge werden bis auf 10–20 ccm eingedampft, der Rückstand eventuell nach Zusatz der gleichen Menge absoluten Alkohols 12 Stunden in einen Eisschrank gestellt und die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Fett abgegossen. In die alkoholische Lösung stellt man alsdann einen Streifen Filtrierpapier. Bei reiner Milch erhält man je nach natürlicher Farbe schwach gelbliche bis bräunliche Färbungen am oberen Teile des Papiers, während Zusätze der meist gebrauchten Käsefarben charakteristische breite Färbungen unterhalb des auch bei reiner Milch auftretenden Bandes zeigen.

*Über die Acidität der Kuhmilch;* von R. Hanne<sup>1</sup>. Verf. fand, daß die Acidität der frischen, normalen Kuhmilch bei den einzelnen Tieren nur geringen Schwankungen unterworfen ist. Bei Beginn der Laktation ist der Säuregehalt meist am höchsten und fällt sodann, anfangs wenig, später nach dem Trockenstehen zu deutlich. Colostrummilch weist einen sehr hohen Säuregrad auf, der aber nach der 5. bis 10. Melkung den normalen Wert annimmt.

*Eine neue Methode zur Bestimmung des Milchzuckers in der Milch;* von Theod. Lohnstein<sup>2</sup>. Der Milchzucker ist mit Bierhefe und Preßhefe nicht direkt gärungsfähig, er wird aber durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in gleiche Moleküle Galaktose und Traubenzucker zerlegt. Letzterer wird nun bekanntlich ohne weiteres unter Einwirkung der genannten Hefeprodukte vergoren, während die Galaktose durch Preßhefe erst sekundär zerlegt wird; läßt man nämlich nach Beendigung der Traubenzuckergärung das Gärungs-Saccharometer noch länger stehen, so beginnt nach 10 bis 20 Stunden eine weitere Gärung, die 2–3 Tage anhält und fast die gleiche Menge Gas erzeugt wie die Traubenzuckergärung. 5 ccm Milch werden in einem kleinen Meßzylinder mit 0,4 ccm offizineller Salzsäure versetzt, und der Meßzylinder darauf in ein Wasserbad gestellt, dem man einige Eßlöffel Staßfurter Badesalz zusetzt. Dadurch erreicht man, daß, wenn das Wasserbad auf Siedetemperatur gebracht wird, die Flüssigkeit im Meßzylinder sich auf annähernd 100° C. einstellt. Nachdem der Meßzylinder ca. 30 Minuten im siedenden Salzwasserbade verweilt hat, wird er rasch abgekühlt. Zur Neutralisierung der sauren Flüssigkeit wird jetzt 1 ccm 15 %ige Kalilauge in den Meßzylinder gegeben und darauf das Ganze mit Wasser auf 10 ccm aufgefüllt. Unterdessen haben sich natürlich Eiweißgerinnsel in dem Milchgemische gebildet; dieselben werden, da sie die Gärung nicht beeinträchtigen, ruhig in der Flüssigkeit gelassen, die nach erfolgter Auffüllung auf 10 ccm durch Schütteln homogen gemacht wird. Nun wird der ganze Inhalt des Zylinders in bekannter Weise der Bestimmung

1. Milch-Ztg. 1904, 659, 709 und 725.  
1905, Nr. 18/19; d. Pharm. Ztg. 1905, 476.

2. Allg. Med. Zentralztg.

im Gärungs-Saccharometer unterworfen. Es empfiehlt sich hier, um eine scharfe zeitliche Trennung der Traubenzuckergärung von der Galaktose-Gärung zu ermöglichen, die Gärung bei 32–38° C. stattfinden zu lassen; der aus dem Milchzucker entstandene Traubenzucker ist bei ausreichendem Hefezusatz dann in 2–3 Stunden vollständig vergoren, und es kann nach Ablauf dieser Zeit und Abkühlung des Apparates sofort die Ablesung erfolgen. Die abgelesene Zahl, mit dem empirisch festgestellten Faktor 4,33 multipliziert, ergibt den gesuchten Milchzuckergehalt.

*Korrekturen bei der Milchzuckerbestimmung in Kuhmilch; Bestimmung des Zuckers in Frauenmilch;* von G. Patein<sup>1</sup>. Zur polarimetrischen Bestimmung des Milchzuckers in der Milch hat man die bei der Behandlung der Milch mit saurem Quecksilbernitrat für das erhaltene Serum ermittelte Zahl (P) für den Milchzuckergehalt (im Liter) nach der Formel

$$\frac{x}{P} = \frac{D - E}{1,000 - 0,605 \cdot P}$$

(D = spez. Gew., E = Trockensubstanz im Liter) zu korrigieren. Will man den Zucker nicht polarimetrisch, sondern mit Fehling'scher Lösung bestimmen, so muß man den Überschuß an Quecksilber mit Zinkstaub ausfällen. Bei der Bestimmung des Milchzuckers in der Frauenmilch gibt die Polarisation unrichtige Zahlen, da in dieser Milch, wie Denigès gezeigt hat, eine nicht ausfällbare linksdrehende Substanz enthalten ist.

*Die Bestimmung der Laktose in frischer Milch* führte A. Mercier<sup>2</sup> in der Weise aus, daß er 25 ccm Milch mit 200 ccm Wasser verdünnt, durch einige Tropfen Essigsäure und Erwärmen im Wasserbade von den Eiweißstoffen befreit, abkühlt auf 250 ccm auffüllt, filtriert, und das Filtrat mit Fehling'scher Lösung titriert.

*Über die Bestimmung des Laktosegehaltes der Milch;* von G. Patein<sup>3</sup>. Von der gut durchgemischten Milch wird die Dichte und von 10 ccm der Trockenrückstand bestimmt. 50 ccm werden nach Zusatz von 20–30 ccm Wasser unter lebhafter Bewegung mit 10 ccm Quecksilbernitratlösung koaguliert, mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt und nach wiederholtem Durchschütteln filtriert. Das Filtrat kann direkt zur Polarisation im 200 mm-Rohr verwendet werden. Das erhaltene Resultat, mit 2 multipliziert, gibt den Gehalt an Laktose in 1 l Serum. Will man den Zuckergehalt nach der Fehling'schen Methode bestimmen, so wird zunächst das Quecksilber durch Schütteln mit 4–5 g Zinkstaub entfernt, 10 ccm des Filtrats nach Zusatz von soviel Natronlauge, daß das anfangs ausfallende Zinkoxyd wieder in Lösung geht, auf 100 ccm aufgefüllt und diese Flüssigkeit zur Titration verwendet. Bezeichnet man die gefundene Menge Laktose pro Liter Serum mit a, die Dichte der Milch mit d, den Trockenextrakt pro Liter Milch mit b, so ist der Laktosegehalt im Liter Milch

$$x = \frac{a(1000d - b)}{1000 - a \cdot 0,605}$$

Wenn nur wenig Milch zur Verfügung steht, wird die nach dem Adamschen Verfahren resultierende Molke in entsprechender Weise für die Bestimmung des Milchzuckers benutzt.

1. Rép. Pharm. 1905, 1 u. 49.

2. Rev. Génér. du Lait 1905, 331.

3. Journ. de Pharm. et de Chim. Bd. 20, 385; d. Biochem. Centralbl.

1905, 417.

*Über den Nachweis von Rohrzucker in Milch und Milchsucker;* von J. Dekker<sup>1</sup>. Verf. fand, daß bei der von Conrady<sup>2</sup> angegebenen Reaktion zur Prüfung des Milchsuckers auf einen Gehalt an Rohrzucker, daß nämlich 1 g Milchsucker in 10 ccm Wasser gelöst nach dem Kochen mit 100 mg Resorcin und 1 ccm starker Salzsäure nicht rot gefärbt werden darf, mit peinlicher Genauigkeit verfahren werden muß. Nimmt man nämlich mehr Salzsäure als vorgeschrieben ist, dann färben auch Milchsucker und Glykose die Flüssigkeit rot, bei mehr Resorcin wird die Empfindlichkeit der Probe herabgesetzt. Verändert man die Menge Rohrzucker bis auf ein paar Kriställchen, dann gibt auch Milchsucker eine rote Färbung. Es ist die Reaktion recht empfindlich bei folgenden Mengen: 1 g Milchsucker in 8 ccm Wasser oder Milch gelöst, wird 5 Minuten mit 50 mg Resorcin und 2 ccm starker Salzsäure gekocht. Eine andere von Cayaux<sup>3</sup> angegebene Methode, welche so empfindlich ist, daß sich  $\frac{1}{2}\%$  Rohrzucker nachweisen läßt und darauf beruht, daß an der Luft oder auf dem Wasserbade getrocknete, mit Milch getränkte Filtrierpapierstreifen beim Befeuhen mit starker Schwefelsäure einen roten Fleck geben bei Anwesenheit von  $\frac{1}{2}\%$  oder mehr Rohrzucker, prüfte Verf. nach. Er fand, daß die Probe noch empfindlicher wird, wenn man einen Streifen Filtrierpapier ein paar Zentimeter tief in die Milch taucht, diese wird dann einige Zentimeter über das Niveau aufgesogen. Nach dem Trocknen werden beide Stellen, die eingetauchte und die kapillarbefeuhte für sich mit Schwefelsäure behandelt, die Reaktion zeigt sich auf der letzteren viel deutlicher, als auf der eingetauchten. Zur Kontrolle dienen zwei Streifen, die mit reiner Milch bzw. mit Milch, die  $\frac{1}{2}\%$  Rohrzucker enthält, befeuchtet werden.

*Über die Inversion von Rohrzucker bei Gegenwart von Milchbestandteilen;* von F. Watts und H. H. Tempany<sup>4</sup>. Analysen von Proben kondensierter Milch nach Stokes und Bodmers Methode (Inversion des Rohrzuckers durch Zitronensäure) gaben zu niedrige Zahlen. Es stellte sich heraus, daß ein Bestandteil der Milch einen verzögernden Einfluß auf die Inversion ausübt, so daß dieselbe nach 10 Minuten langem Kochen nicht vollständig ist. Man erhält zufriedenstellende Resultate, wenn man die Milch so weit verdünnt, daß sie 5–10% Rohrzucker enthält, und wenn man dann die Lösung 40 Minuten lang mit Zitronensäure kocht.

*Die Bestimmung des Kaseins in der Milch* läßt sich nach V. Arny<sup>5</sup> am einfachsten durch Fällern mit  $\frac{1}{20}$ -Normallösung von Alaun ausführen, doch sind die so erhaltenen Zahlen nicht genau, wenn auch für die Marktkontrolle genügend. Auch durch das übliche Fällern mit Eisensalaun und Titration mit Rhodankalium konnten wirklich sichere Zahlen nicht erhalten werden. Dagegen gelingt dies, wenn man bestimmte Mengen  $\frac{1}{10}$ -N-Eisensalaunlösung und Milch mischt, filtriert und das Filtrat mit Jodkalium und Salzsäure versetzt, um den Überschuß an Eisensalaun mit Hilfe von  $\frac{1}{10}$ -N-Thiosulfatlösung zu bestimmen.

*Über die Katalase der Milch;* von E. Reiß<sup>6</sup>. Die Katalase ist in der Milch mit den Fettkügelchen vergesellschaftet; sie läßt sich aus dem Rahm mit Wasser und physiologischer Kochsalzlösung ausziehen. Ihre Bindung an die Fettkügelchen ist also eine rein mechanische. Die Katalase ist im kolloidalen Milchplasma unlöslich, während sie sich in kolloidfreien Flüssigkeiten löst.

*Das Labferment und die Milchverdauung;* von Léon Meunier<sup>7</sup>.

*Zur Biochemie der Milch;* von F. v. Szontagh<sup>8</sup>. Es wurden Verdauungsversuche mit Pepsinsalzsäure an Frauen-, Esel-, Stuten-, Kuh-

1. Pharm. Weekbl. 1905, No. 9.

2. Dies Ber. 1895, 706.

3. Militär-Ztschr. 1903, 1234.

4. The Analyst 30, 119.

5. Amer. Drugg. 1905, 142; d. Pharm. Ztg. 1905, 845.

6. Ztschr.

f. klin. Med., Bd. 56, H. 1.

7. Bull. Sciences Pharmacol. 1905, 125;

Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 614.

8. Jahrb. f.

Kinderheilkunde 1905, Bd. 62, 715.

Büffel- und Ziegenmilch angestellt mit dem Ergebnis, daß die ersten drei Milcharten vollständig verdaut wurden, während das Kasein der letzten drei nur bis auf 8% bzw. 14% bzw. 16% löslich ist. Die Milcharten, die bei dem Verdauungsversuch keinen unlöslichen Rückstand geben, besitzen nicht nur einen absolut geringeren Kaseingehalt als die anderen, sondern es entfällt bei ihnen auch ein geringerer Teil des Gesamt-N auf das Kasein. Auf Säurezusatz fällt das Kasein der Frauen-, Esel- und Stutenmilch in feinen, das der Kuh-, Ziegen- und Büffelmilch in groben Flocken aus. Obgleich Esel- und Stutenmilch hiernach der Frauenmilch am nächsten stehen, so kommen sie als Ersatz derselben wegen ihres hohen Preises nicht in Frage, außerdem ist der Fettgehalt, besonders bei der Eselmilch, ein zu geringer. Hinsichtlich ihres Fermentgehaltes zeigen die untersuchten Milcharten kein differentes Verhalten, indem sie alle kein Pepsin, kein Trypsin und kein glykolytisches, wohl aber ein diastatisches Ferment besitzen.

*Den Einfluß der Aldehyde auf die Oxydationsfermente der Milch und des arabischen Gummis* hat E. Seligmann<sup>1</sup> untersucht. Durch Formalinzusatz 1:5000 erfährt das Spaltungsvermögen der Milch für Wasserstoffperoxyd und die Erzeugung der bekannten enzymatischen Farbenreaktionen eine Steigerung, die im Gegensatz zu Rohmilch längere Zeit anhält. Dafür ist z. T. das Fehlen der Milchsäurebildung zur Erklärung heranzuziehen; aber dies genügt nicht allein, weil Formalinmilch beim Erhitzen ihr Reaktionsvermögen nur wenig ändert und weil Milch, die durch Erhitzen bereits ihre Reaktionsfähigkeit eingebüßt hat, sie durch Formalinzusatz wieder erlangen kann. Dagegen wird durch Formalinzusatz das Reduktionsvermögen der Rohmilch gegenüber Methylenblau erniedrigt. Bei der Prüfung anderer Aldehyde und verwandter Körper fand sich meist eine beschleunigende Wirkung, die in allen Fällen weit hinter der des Formalins zurücksteht und mit steigendem Molekulargewichte abnimmt. Auf die oxydierenden Enzyme des arabischen Gummis haben die Aldehyde keinen Einfluß. Durch den Formalinzusatz wird die Milch länger haltbar, weil die Milchsäurebildner unterdrückt werden. Daß aber zugleich auch chemische Veränderungen stattfinden, kann man an der andersartigen Beschaffenheit des durch Lab ausgeschiedenen Kaseins ersehen. Die bekannte Alkoholmethode zur hygienischen Prüfung der Milch ist unzuverlässig, weil wiederholt bei Alkoholzusatz Gerinnung frischer Milch beobachtet wurde, die nicht sauer war und auch zum Gerinnen beim Erhitzen keine Neigung zeigte.

*Der Gehalt der Kuhmilch an präformierter Schwefelsäure*; von R. Steinegger und O. Allemaun<sup>2</sup>. Zur Aufklärung der in der Litteratur sich widersprechenden Angaben über das Vorhandensein von Schwefelsäure in der Milch stellte Verf. dahingehende Versuche an. Milch wurde durch Chamberlandsche Kerzen filtriert und im salzsauer gemachten Filtrate die Schwefelsäure mit Baryumchlorid gefällt. 10 Versuche ergaben im kg Milch 0,0828—0,1311 g gelöste und präformierte Schwefelsäure (SO<sub>3</sub>), entsprechend 24,3—40,6% der in der Asche bestimmten Gesamtschwefelsäuren.

*Über die Bestimmung des Ammoniaks in der Milch*; von W. N. Berg und H. C. Sherman<sup>3</sup>. Verff. wendeten die Boussingault-Shaffersche Methode ohne wichtige Abänderungen für die Bestimmung des in der Milch enthaltenen Ammoniaks an. Es wurde gefunden, daß durch Zusatz von 0,5% Natriumkarbonat das in der frischen Milch in organischer Verbindung enthaltene Ammoniak nicht frei gemacht wird. Mit abgestandener Milch wurde ein entgegengesetztes Resultat erzielt. Durch Zusatz von Chlornatrium bis zur Sättigung kann aber auch diese im Vakuum destilliert werden, ohne daß eine Zersetzung des organisch gebundenen Ammoniaks

1. Chem.-Ztg. 1905, Rep. 129. 2. Landw. Jahrb. d. Schweiz 1906; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 456. 3. Journ. Amer. Chem. Soc. 27, 124.



eintritt. Die auf diese Weise erhaltenen Werte entsprechen dem Gehalte der Milch an freiem Ammoniak. Ein konstantes Verhältnis zwischen der Acidität und dem Ammoniakgehalte der Milch scheint nicht vorhanden zu sein.

*Über den Nachweis von Ammoniak in der Milch;* von A. Trillat und Santon<sup>1</sup>. Zum Nachweise des Ammoniaks in der Milch konnte die Methode, die auf der Bildung von Stickstoffjodür beruht, nicht ohne weiteres angewandt werden. Die Reaktion, die nach der Gleichung  $3\text{CJ} + \text{NH}_3 + 3\text{NaOH} = 3\text{NaCl} + \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  verläuft, wird in der Milch dadurch gestört, daß die Eiweißsubstanzen das Jod binden und so die charakteristische Schwarzfärbung verhindern. Verf. verfahren daher folgendermaßen: Sie fügen zu 10 ccm Milch im Reagensglase 10 ccm einer 10%igen Jodtrichloridlösung. Der ausfallende Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat vorsichtig mit Kalkmilch (2–3 : 100) versetzt, so lange, bis ein schwarzer Niederschlag entsteht (Stickstoffjodür), der bei weiterem Kalkzusatz verschwindet. Die Probe ist bei Ammoniakverdünnungen von 1:100000 scharf und gestattet auch eine quantitative Bestimmung auf kolorimetrischem Wege. Mit dieser Methode wurde festgestellt, daß die Milch gesunder, gut gepflegter Kühe niemals, weder ganz frisch noch zur Zeit der Gerinnung Ammoniak enthält. Versuche mit künstlich infizierter, roher und sterilisierter Milch ergaben, daß Typhus, Coli, Anthrax, Tuberkelbacillus und Choleravibrio in Milch kein Ammoniak erzeugen; wohl aber entsteht Ammoniak bei Einsaat von *Micrococcus ureae*, *Tyrophix tenuis* und *filiformis*, *Bac. Flüge V* u. a.; in mit Wasser verdünnter Milch ist die Ammoniakbildung noch gesteigert. Demnach ist das Vorhandensein von Ammoniak in Milch ein Zeichen unsachgemäßer Behandlung; entweder ist die Milch mit unreinem Wasser verdünnt worden (ein Versuch mit Zusatz von Flußwasser ergab Ammoniakbildung), oder die Verunreinigung entstand auf nicht bakteriellem Wege (Ammoniakdämpfe, Schweiß). Das Ammoniak, das mitunter in Mengen bis zu 25 mg im Liter vorhanden ist, bindet einen beträchtlichen Teil der freien Säuren und kann so die Aciditätsbestimmung der Milch illusorisch machen. Der Nachweis von Ammoniak ist somit ein Grund zur Beanstandung der Milch.

*Über die Rolle einiger physikalischer und chemischer Einflüsse auf das Unlöslichwerden der Phosphate in der Milch;* von P. Diffloth<sup>2</sup>. Die Bestimmung der verschiedenen Formen, in welchen die Phosphate in der Milch vorkommen, ist für die Beurteilung der Verdaulichkeit von Bedeutung. 2 Stunden nach dem Melken enthält die Milch 4,58 g Gesamtphosphorsäure, davon sind 1,92 g (= 41,92%) als lösliche mineralische, 2,12 g (= 46,28%) als organische (Lecithin) und 0,54 g (= 11,8%) als unlösliche Phosphorsäure vorhanden, d. h. es sind 88,2% direkt verdaulich. Frauenmilch besitzt 90% leicht verdauliche Phosphate. Wenn man Kuhmilch 24 bzw. 48 Stunden der Ruhe überläßt, so tritt ein Verlust an Lecithin von 1,88 bzw. 5,18% ein. Ganz erheblich mehr nachteilig wird die Kuhmilch beim Erwärmen verändert, wobei die Dauer des Erhitzens einen größeren Einfluß zu haben scheint als die Höhe der Temperatur. Bei je 30 Minuten langem Erhitzen auf 60° beträgt die Einbuße 25,9%, auf 95° 46,5% und auf 110° 54,2%.

*Über die Unverträglichkeit des Chlorcalciums mit der Milch im Molkereibetrieb;* von F. Reiß<sup>3</sup>. Verf. machte darauf aufmerksam, daß die Kühler in den Molkereien zweckmäßig anstatt mit Chlorcalciumlösung mit Chlornatriumlösung beschickt werden sollten, da selbst geringe Mengen Chlorcalcium, die durch Undichtwerden der Kühler in die Milch gelangen können, die Milch beim Kochen zum Gerinnen bringen.

1. Annal. Pasteur Bd. XIX, No. 8; d. Biochem. Centralbl. 1905, 499.

2. Bull. Scienc. Pharmac. 1904. 273; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 455.

3. Milch-Ztg. 1906, 575.

*Über die durch Verunreinigung mit Kupfer verursachte Veränderung der Milch;* von J. Golding und E. Feilmann<sup>1</sup>. Kupfer wird nach den von den Verf. angestellten Versuchen namentlich bei Gegenwart von Luft durch Milch angegriffen und zwar gehen geringe Teile davon in Lösung (1 bis über 100 Teile auf 1 000 000 Teile). Eine derartig verunreinigte Milch entwickelt meist nach 16—18 Stunden einen eigentümlich mehlähnlichen Geruch.

*Über Trockensubstanzbestimmung in Formalinmilch;* von H. Höft<sup>2</sup>. Bevan bemerkte, daß durch Formalinzusatz auch der Trockensubstanzgehalt der Milch erhöht werde. Verf. hat an Magermilchproben die Angaben von Bevan nachgeprüft. Ein Zusatz von 4 Tropfen Formalin zur Milch, der für die Konservierung der Proben in der Regel genügt, ergab bei 25tägiger Einwirkung keine Erhöhung des Trockensubstanzgehaltes. Erst ein Zusatz von 0,6 ccm Formalin und mehr zu 100 ccm Milch hatte eine Erhöhung des Trockensubstanzgehaltes um 0,1 % und darüber verursacht. Die Trocknung scheint schwieriger zu erfolgen, wenn Formalin längere Zeit mit der Milch gemischt gewesen ist.

*Das Verhalten der Milch zu fuchsin-schwefliger Säure und der Nachweis des Formalins in der Milch.* E. Seligmann<sup>3</sup> hat nach eingehenden Versuchen festgestellt, daß die Eiweißkörper, vor allem das Kasein, in schwächerem Grade auch das Albumin, die Fuchsin-schwefligsäurereaktion der Milch bedingen. Sie werden schon durch geringen Zusatz von Säuren oder konzentrierter Natronlauge dahin modifiziert, daß sie die Reaktion nicht mehr geben. Da ein Säurezusatz zur Milch die Ausführung der Formalinreaktion nicht hindert, läßt sich ein Formalinnachweis in der Milch in der Weise führen, daß man zu 5 ccm der zu prüfenden Milch 2—3 Tropfen verdünnte Schwefelsäure gibt und dann 1 ccm durch wenig Natriumsulfit gerade entfärbte Fuchsinlösung hinzufügt. Bei Anwesenheit von Formaldehyd entsteht eine rötlichviolette Färbung. Die Probe ist sehr scharf und noch bei einer Verdünnung von 1:40 000 anwendbar. Hierzu bemerkte Eichholz<sup>4</sup>, daß Formalinmengen 1:10 000 entsprechend der v. Behringschen Formolmilch, sich durch direkten Zusatz des Reagenses nur in frischer Milch nachweisen lassen. Bei alt gewordener Milch ist das Formaldehyd an Eiweiß gebunden und die Rotfärbung tritt erst nach Stunden ein, während die Reaktion im Destillat glatt gelingt.

*Ein neues Verfahren zum Nachweise von Formalin in Milch;* von Utz<sup>5</sup>. Verf. benutzt zum Nachweise des Formalins in Milch die von M. Winkel<sup>6</sup> als Reagens auf Fermente angegebene Vanillin-Salzsäure. Erwärmt man nämlich gleiche Teile Milch und Salzsäure vom spez. Gew. 1,19, sowie einige Körnchen Vanillin, so tritt eine prächtig violette oder himbeerrote Färbung ein. Enthält aber die zu untersuchende Milch auch nur Spuren von Formalin, so färbt sich die Flüssigkeit gelb. Die Reaktion ist äußerst em-

1. Journ. Soc. Chem. Ind. 1905, 1285.

2. Chem.-Ztg. 1905, 54.

3. Ztschr. f. Hygiene u. Infektionskr. 1905, 49, 325.

4. Milchwirtsch.

Centralbl. 1905, 499.

5. Chem.-Ztg. 1905, 669.

6. Dies. Ber. 401.

pfündlich. Zum Nachweise von Formalin in anderen Nahrungsmitteln eignet sich die Reaktion nicht.

*Über den Nachweis von Formalin in der Milch;* von E. Nicolas<sup>1</sup>. Nach Entfernung des Kaseins und Lactalbumins wird das Milchserum mit etwas Amidol, d. i. Diamido(meta)phenolchlorhydrat, versetzt. Das Auftreten einer gelben Färbung und grünen Fluoreszenz zeigt ein Vorhandensein von Formalin selbst bei einer Konzentration von weniger als 1:500 000 an.

*Zum Nachweis von Formaldehyd in der Milch* empfehlen Manget und Marion<sup>2</sup> die Anwendung von Diamidophenol oder Amidol in zwei verschiedenen Arten. Entweder man streut auf die zu untersuchende Milch etwas Amidol und beobachtet einige Minuten. Normale Milch, mit Kohlensäure imprägnierte oder mit Borsäure versetzte Milch gibt eine gelb-rötliche Färbung, während Formolmilch hellbraun wird. Oder noch empfindlicher (1:500 000), man fällt das Kasein mit Essigsäure und filtriert. Dazu gibt man in einem Reagensglase einige Kristalle Amidol, verstopft das Rohr und wartet einige Augenblicke. Bei Formolmilch tritt alsbald eine schöne grüne Fluoreszenz auf.

*Der Nachweis, die Bestimmung und die Schnelligkeit des Verschwindens von Formaldehyd in Milch;* von R. H. Williams und H. C. Sherman<sup>3</sup>. Verf. empfehlen zum qualitativen und quantitativen Nachweis von Formaldehyd in Milch folgende Methoden: Zum qualitativen Nachweis säuert man die zu untersuchende Milch mit Schwefelsäure an und destilliert wie bei der quantitativen Bestimmung. Zu 5 ccm des Destillates gibt man 0,2–0,3 ccm einer gesättigten Gallussäurelösung in Alkohol und überschichtet vorsichtig mit diesem Gemisch etwas reine konz. Schwefelsäure. Bei Gegenwart von Formaldehyd entsteht an der Berührungsfläche allmählich eine blaufarbte Zone, eine Reaktion, die noch in wässrigen Formaldehydlösungen von 1:500 000 eintritt. Zur quantitativen Bestimmung des Formaldehyds werden 300 ccm Milch mit 3 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 + 3) angesäuert und hiervon 60 ccm abdestilliert. In diesem Destillate bestimmt man den Formaldehyd nach der Methode von Romijn mit Cyankalium. In Milch verschwindet Formaldehyd wesentlich schneller als in verdünnten wässrigen Lösungen und zwar ist die Abnahme nicht nur auf die Polymerisation, sondern auch auf Zersetzung des Formaldehyds zurückzuführen.

*Die Aldehydzahl der Milch;* von R. Steinegger<sup>4</sup>. Verf. bezeichnet als Aldehydzahl die durch Formaldehyd erreichbare höchste Zunahme des nach dem Verfahren von Soxhlet-Henkel bestimmten Säuregrades der Milch. Durch Zusatz von Formaldehyd zur Milch nimmt die Acidität der Milch zu und zwar, wie Verf. annimmt, dadurch, daß die Aminogruppen der Eiweißkörper abge-

1. Soc. biol. Bd. 58, 697.

2. Journ. de Pharm. d'Anvers 1905, 189.

3. Journ. Amer. Chem. Soc. 1905, 1497.

4. Ztschr. f. Unters. d.

Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 659.

stumpft werden, wodurch der Säurecharakter dieser Eiweißstoffe bzw. der Milch zunehmen muß. Der Säuregrad nimmt mit steigenden Mengen des Aldehyds zu, bis schließlich eine Sättigung eintritt, was bei einem Gehalt an reinem Formaldehyd von 1,2 bis 1,8 % (= 4—5 % Formalin) der Fall ist. Ein weiterer Zusatz hat auf den Säuregrad keine Einwirkung mehr. Mit der Sättigung des Formalins verliert die Milch auch ihre Labfähigkeit. Zur Bestimmung der Aldehydzahl mißt man von einer Milch in zwei Bechergläser je 100 ccm ab und bestimmt in der einen Probe den Säuregrad. Die andere Probe versetzt man mit wenigstens 5 % Formalin (1,8 % reinen Aldehyd enthaltend) und ermittelt ebenfalls den Säuregrad. Die Differenz zwischen den beiden Ergebnissen ist die Aldehydzahl. Man kann die Bestimmung in der gleichen Probe aber auch so ausführen, daß man zunächst den Säuregrad bestimmt, dann Formalin zusetzt und nun mit der Titration fortfährt. Die erste Ablesung ergibt den Säuregrad, die zweite die Aldehydzahl. Natürlich ist der Säuregrad des verwendeten Formalins in Abzug zu bringen. Da es sich gezeigt hat, daß die Aldehydzahl nur innerhalb gewisser Grenzen schwankt und bei den einzelnen Kühen sogar einen ziemlich konstanten Wert repräsentiert, so ergibt sich ohne weiteres, daß die Bestimmung derselben zum Nachweise einer Wässerung der Milch sehr wertvoll sein kann. Normale Milch zeigt Aldehydzahlen zwischen 5,8 und 8,5. Schon ein Zusatz von 5—10 % Wasser drückt dieselben merklich herunter. Entrahmung dagegen beeinflußt die Aldehydzahl nicht.

*Vergleichende Untersuchungen über die Konservierung von Milch durch Chemikalien:* von H. C. Sherman, A. W. Hahn und A. J. Mettler<sup>1</sup>. Während der ersten 3—6 Tage zeigte normale, konstant bei 20—25° C. gehaltene Milch eine schnelle Zunahme der Acidität und eine Abnahme an Milchzucker-gehalt. Nach dieser Zeit verlief die Säurebildung weit langsamer, doch waren die Zerstörung der Laktose und die Bildung von Säuren sogar nach vier Wochen nicht ganz beendet. Wenn Hydrogenperoxyd, Natriumfluorid, Natriumsalicylat oder eine Mischung von gleichen Teilen von Borax und Borsäure der Milch beigemischt wurden (1:1000), wurde die Säureentwicklung stark verringert. Erstere Substanz kann nicht, die anderen dagegen können quantitativ nachgewiesen werden (1—6 %). Wenn das Fluorid oder das Salicylat zugegen sind, wird die Gärung qualitativ verändert. Hierfür spricht das Verhältnis zwischen der gebildeten Säure und der zerstörten Laktose. Das Borsäurepräservativ beeinflußt die Natur der Säurefermentation gar nicht.

*Die Konservierung der Milch durch Wasserstoffsperoxyd*, welche von Budd<sup>2</sup> vorgeschlagen wurde, nachdem die Behring'sche Formalinmilch immer mehr Gegner gefunden hatte, bietet bekanntlich den großen Vorteil vor allen anderen Methoden, daß während des Konservierungsprozesses selbst das Wasserstoffsperoxyd vollkommen zersetzt und unschädlich gemacht wird. Auch von Baumann<sup>3</sup> wird dieses Verfahren befürwortet. Seinen Versuchen nach besitzt Wasserstoffsperoxyd schon bei Zusatz von nur 0,35 pro Mille zur Milch gegenüber den Krankheitserregern, die durch die Milch verbreitet werden können, wie Typhus, Cholera, Ruhr und Tuberkulose, stark bakterizide Eigenschaften, die bei Erwärmung auf 50° noch

1. Journ. Amer. Chem. Soc. 1905, 1060; d. Biochem. Centralbl. 1905, 499.  
2. Dies. Ber. 1904, 538.  
3. Münch. med. Wochenschr. 1905, No. 23; d. Pharm. Ztg. 1905, 570.

wesentlich gesteigert werden. Auch die vorgenommenen Verdauungs- und Gerinnungsversuche sprechen nicht gegen den Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd. Endlich leidet weder der Geschmack der Milch, noch ist sonst eine Schädigung der Gesundheit durch diese Konservierungsmethode zu befürchten. Die Versuche Baumanns hält Eichholz<sup>1</sup> nicht für einwandfrei, da die Testobjekte (Typhusbazillen etc.) anstatt zu roher Milch, zu sterilisierter Milch gemischt worden sind, wodurch die Versuche direkt mit Reinkulturen ausgeführt wurden. Der Einfluß, den jede Rohmilch infolge ihres normalen Gehaltes an Mikroorganismen und Enzymen auf Wasserstoffsuperoxyd ausübt, ist beim Arbeiten mit sterilisierter Milch ausgeschlossen. Es dürfte nach Ansicht des Verf.s die Ausdehnung der Baumannschen Versuche auf Rohmilch erwünscht sein.

*Experimentelle Untersuchungen über Sterilisierung der Milch mit Wasserstoffsuperoxyd, unter spezieller Berücksichtigung des von Budde angegebenen Verfahrens;* von M. Lukin<sup>2</sup>. Die widersprechenden Resultate, die sich bei der Nachprüfung des Buddeschen Verfahrens ergeben haben, sind nach Verf. darauf zurückzuführen, daß nicht in allen Fällen neutralisiertes Wasserstoffsuperoxyd angewendet wurde, das eine viel stärker baktericide Wirkung entfaltet, als das käufliche, salzsäurehaltige Präparat. Die keimtötende Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds ist bei höheren Temperaturen beträchtlich intensiver als bei Zimmertemperatur. Für die Menge des zur Sterilisierung erforderlichen Wasserstoffsuperoxyds ist die Menge der vorhandenen Bakterien von Bedeutung; so verlangt frisch gemolkene Milch einen Zusatz von 0,03%, Marktmilch 0,036%, sehr keimreiche Milch einen solchen von ca. 0,05%. Diese Zahlen entsprechen denen Buddes, dessen Resultate im allgemeinen bestätigt wurden, auch in bezug auf die Abtötung sehr resistenter und pathogener Bakterien. Der Grund, warum aber auch das scheinbar so vorzügliche Buddesche Verfahren noch nicht allgemein einföhrbar ist, liegt in dem Gehalte der Milch an überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd. Letzterer wirkt in den angewandten Konzentrationen zwar nicht schädlich, verrät sich aber durch einen metallischen Beigeschmack. Brauchbare Methoden, den Überschuß an Wasserstoffsuperoxyd zu entfernen, stehen aber noch aus.

*Die Konservierung der Milch durch Wasserstoffsuperoxyd;* von Adolphe Renard<sup>3</sup>. Nach Bert und Renard verhindert ein Zusatz von  $H_2O_2$  zur Milch die Gärung derselben, hebt sie aber nicht auf. Ebenso ist nach Ansicht der genannten Autoren die Milch ohne Wirkung auf das  $H_2O_2$ . Diese Angaben hat Verf. jedoch bei einer Nachprüfung nicht bestätigt gefunden. Setzt man der Milch soviel einer 12%igen  $H_2O_2$ -Lösung zu, daß der  $H_2O_2$ -Gehalt der Milch 0,06% nicht übersteigt, so wird das  $H_2O_2$  im Laufe von 6–8 Stunden in  $H_2O$  und  $O$  zerlegt. Wird der Zusatz von  $H_2O_2$  erhöht, so tritt das Ende der Zersetzung immer langsamer ein; sie hört bei einem Zusatz von 0,15% auf, jemals eine vollständige zu werden. Nachgewiesen werden kann dieser  $H_2O_2$ -Gehalt der Milch in der Weise, daß man 40–50 ccm Milch mit verdünnter Schwefelsäure koaguliert, das Koagulum abfiltriert und das Filtrat mit dem halben Volum Äther und einigen Tropfen Chromsäurelösung schüttelt; bei Gegenwart von  $H_2O_2$  färbt sich der Äther blau. Die Ursachen des Verschwindens des  $H_2O_2$  in der Milch sind noch nicht aufgeklärt, auch schwankt das Zersetzungsvermögen der Milch mit deren Natur. Ein Zusatz von 8% 12%iger  $H_2O_2$ -Lösung sollte in der Praxis nicht überschritten werden. Die Temperatur ist ohne Einfluß auf die Schnelligkeit der  $H_2O_2$ -Zersetzung. Zur Konservierung der Milch setzt man dieser das  $H_2O_2$  möglichst sofort nach dem Melken zu, läßt sie dann 6–8 Stunden an einem kühlen Platz stehen und bringt sie erst dann in den Verkehr. Nach Ablauf dieser Zeit unterscheidet sich eine derartige Milch in keiner Weise von einem frischen, nicht vorbehandelten Produkt. Diese Milch ist nicht

1. Milchwirtsch. Centralbl. 1905, 500. 2. Centralbl. f. Bakt. (2) Bd. XV, H. 1 u. 4/6. 3. Monit. scient. (4) 18, I, 39–40.

steril, hält sich aber bedeutend länger, als gewöhnliche Milch. Gekochte oder einfach auf 75° erhitzte Milch ist ohne Wirkung auf das  $H_2O_2$ . Das Gleiche ist der Fall, wenn man das  $H_2O_2$  der kalten Milch zusetzt und dieselbe dann zum Sieden erhitzt. Nach Versuchen von Debout läßt sich eine in der angegebenen Weise mit  $H_2O_2$  behandelte Milch sehr gut zur Ernährung der Säuglinge verwenden.

*Über den Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd in der Milch;* von Utz<sup>1</sup>. Verf. fand, daß die von C. Arnold und C. Mentzel<sup>2</sup> empfohlene Methode sich zum Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd sehr gut eignet, sowohl bei roher als auch bei gekochter Milch. In letzterer ist Wasserstoffsuperoxyd längere Zeit nachweisbar als in ersterer. Die Prüfung auf dieses Konservierungsmittel ist möglichst sofort nach Einlieferung der Proben auszuführen.

*Experimentelle Untersuchungen über die chemische Sterilisierung der Milch;* von G. Cao<sup>3</sup>. Formol, Borsäure, borsäure Salze und Wasserstoffsuperoxyd eignen sich zur Milchkonservierung, da sie deren Zersetzung hintanhaltend, ohne tiefgreifende Veränderungen der Milch zu bewirken. Von diesen Substanzen eignet sich, nach Versuchen an jungen Hunden und Katzen, nur das Wasserstoffsuperoxyd zur Konservierung von Milch, die zur Ernährung dienen soll, da die anderen Mittel toxische Wirkungen entfalten; ein Zusatz von 5–10‰ genügt zur Konservierung für 2–3 Monate; es kann das Wasserstoffsuperoxyd durch leichtes Erwärmen der Milch vor dem Gebrauche zerstört werden.

*Biologisches zur Milchpasteurisierung;* von A. Hippus<sup>4</sup>.

*Über Untersuchungen pasteurisierter Milch;* von A. Bonnema<sup>5</sup>. Wird Milch  $\frac{1}{4}$  Stunde auf 65° erhitzt, so werden die Milchsäurebakterien getötet, Buttersäurebakterien aber nicht. Verf. prüfte, ob Milch richtig pasteurisiert ist, durch Einstellen einer Probe in steriler Flasche in den Thermostaten (37°): Tritt Buttersäurebildung und Gasentwicklung ein (mikroskopisch: charakteristische Stäbchen), so ist die Milch gut pasteurisiert, anderenfalls tritt Milchsäurebildung ohne Gasentwicklung ein (mikroskopisch: Milchsäurestäbchen). Milch, die zu hoch erhitzt war, gibt nicht mehr die Storchsche Oxydase-reaktion (Blaufärbung mit Wasserstoffsuperoxyd und m-Phenylendiamin).

*Einen neuen Sterilisierapparat für Milch in Flaschen* hat die G. m. b. H. Nutricia in Berlin W. 57 in den Handel gebracht. Der Apparat zeichnet sich dadurch aus, daß die Flaschen ganz gleichmäßig erhitzt werden, und das Beschicken und Entleeren des Apparates sehr bequem ist, und ermöglicht eine rasche und sachgemäße Abkühlung durch Wasser<sup>6</sup>.

*Der Milchsterilisierapparat von Dr. A. Kobrak* stimmt im wesentlichen mit dem Soxhletschen Apparat überein. In ihm wird die Milch  $\frac{1}{4}$  Stunde auf 60° erhitzt, indem der Kessel mit Kohlen geheizt wird. Hierbei werden alle Bakterien getötet, die Milcheiweißkörper aber nicht verändert, während die so sterilisierte Milch den Geschmack roher Milch beibehält. Obwohl der Apparat der Verbesserung, besonders an der Heizvorrichtung, bedarf, ist die Methode dennoch eine glückliche zu nennen. Die durch die Verbrennung der Kohlen entstehende Menge Kohlenoxyd ist nach Untersuchungen von Winckel so gering, daß sie als gesundheitsschädlich nicht zu betrachten ist<sup>7</sup>.

*Die Guajakreaktion der Milch;* von A. Arnost<sup>8</sup>. Bei dem Versuche, die Ursache der Guajakreaktion ungekochter Milch zu

1. Milchwirtsch. Centralbl. 1905, 175.

2. Dies. Ber. 1908, 486.

3. Riv. d'ig. e san. pubbl. 1905, No. 21–22; d. Biochem. Centralbl. 1905, 459.

4. Jahrb. f. Kinderheilk. 61, 365.

5. Chem.-Ztg. 1905, 182.

6. Molkerei-Ztg. 1905, 522.

7. Pharm. Ztg. 1905, 179.

8. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 538.

erklären, hatten sich Differenzen zwischen Neumann-Wender und Siegfeld ergeben. Ersterer behauptete, daß zum Zustandekommen der Reaktion ein Peroxyd nötig sei, also entweder Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd oder nicht frische Guajak-tinktur, die ein Peroxyd enthält. Demgegenüber gibt Siegfeld an, mit einem frisch bereiteten Acetonauszug des Guajakholzes die Reaktion erhalten zu haben. Verf. hat diese Widersprüche dadurch zu erklären vermocht, daß er nachwies, wie bereits die von Siegfeld angewendete sechsstündige Digestion des Holzes genügt, um das Peroxyd zu bilden.

*Über den Nährwert der bei 108° sterilisierten Kuhmilch für die künstliche Säuglingsernährung;* von G. Variot<sup>1</sup>. Verf. teilte seine Erfahrungen mit, die er während 12 Jahren mit der Ernährung von Säuglingen durch Kuhmilch gemacht hat, die bei 108° sterilisiert war. Er fand, daß die bei 108° sterilisierte Milch ihren vollen Nährwert behält, und eine Veränderung der Assimilierbarkeit nicht eintritt.

*Über den Einfluß des Erhitzens auf die Kuhmilch;* von O. Jensen und E. Plattner<sup>2</sup>. Die Untersuchungen der Verf. ergaben, daß das Albumin 5 Stunden lang erhitzt sich zum Teil schon bei 60° abscheidet, größere Mengen werden bei 70—72° ausgeschieden, zur vollständigen Koagulation muß jedoch 1 Stunde auf 77,5°, eine halbe Stunde auf 80° oder 5 Minuten auf 90° erwärmt werden. Das Kasein gerinnt bei halbstündigem Erhitzen auf 130° oder 5 Minuten langem Erhitzen auf 140°. Das Kasein wird jedoch schon lange vorher zum Teil in lösliche, mit Essigsäure nicht fällbare N-haltige Substanzen übergeführt unter Bräunung der Milch. Der Säuregrad erfährt beim Erhitzen eine Zunahme. Je höher die Milch erhitzt wird, desto weniger Säuregrade sind zur Koagulation erforderlich. Milch, welche 1 Stunde auf 140° erhitzt ist, gerinnt selbst auf Kreidezusatz. Der Kochgeschmack tritt beim momentanen Erwärmen erst bei Siedetemperatur ein, bei längerem Erhitzen schon bei 75° und 90°. Die Storchsche Reaktion tritt nicht ein, wenn die Milch einen Moment auf 80°, 5 Minuten auf 75°, 30 Minuten auf 72,5° und 5 Stunden auf 70° erhitzt gewesen ist. Die Gerinnungszeit mit Lab nimmt beim Erwärmen anfangs nur wenig, später, wenn der Säuregrad seinen tiefsten Stand erreicht hat, stark zu. Die Veränderung des Milchzuckers macht sich polarimetrisch schon zwischen 120—130°, bei der gewichtsanalytischen Methode nach Soxhlet erst bei 140° bemerkbar. Die Bräunung beruht auf einer Reaktion zwischen Milchzucker und Kasein. Das Milchfett fließt schon beim kurzen Erhitzen auf 120° zusammen, auch bei 5stündigem Erhitzen auf 70°.

*Ein Beitrag zur Bakteriologie der Milch;* von S. Severin und L. Budinoff<sup>3</sup>. In pasteurisierter Milch werden sporenbildende und zugleich Milch peptonisierende Arten wenig angetroffen; eine weit größere Keimzahl fällt auf die für Milch indifferenten, sporenlosen Formen. Milchsäurebakterien gibt es sofort nach dem Pasteurisieren nicht in der Milch; sie kommen erst durch nachträgliche Verunreinigung beim Abfüllen hinein.

1. Compt. rend. 1904, 1002.

2. Landw. Jahrb. d. Schweiz 1906;

d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 456.

3. Centralbl.

f. Bact. (2) Bd. XIV, No. 15/16.

Diese Bakterien gewinnen schnell die Oberhand, während die schon in der Milch vorhandenen lebenden Keime durch das Pasteurisieren so deprimiert sind, daß sie, wenigstens in der ersten Zeit, nicht imstande sind, in Schnelligkeit der Vermehrung mit den verunreinigenden Mikroben zu konkurrieren.

*Vermindert die Zentrifugierung die Bakterienzahl in der Milch?* von S. A. Severin<sup>1</sup>. Der Keimgehalt einer Milch ist nach dem Zentrifugieren größer als vorher. Für diese auffällige Tatsache hat Verf. im Verein mit Budinoff eine Erklärung gegeben (s. oben), die sich auf Grund neuerer Versuche nicht mehr ganz aufrecht erhalten läßt. Er kam zu dem Schlusse: bei der Zentrifugierung gibt es keine Verunreinigungsquellen für die Milch; die Vermehrung der Keimzahl geschieht vielmehr auf Kosten der vegetativen Formen der Bakterienflora der Milch selbst. Dunbar und Kister nehmen an, daß häufig in roher Milch in Knäuel verklebte Bakterien vorkommen, welche bei der Aussaat nur eine Gruppenkolonie geben. Diese Knäuel zerfallen durch das Zentrifugieren in ihre einzelnen Keime und ergeben nunmehr auf der Platte einen größeren Koloniengehalt. Verf. dagegen glaubt, die Zentrifugalkraft beschleunige sozusagen etwas gewaltmäßig den Teilungsprozeß der Bakterienzellen. Eine endgültige Entscheidung zwischen beiden Hypothesen, für welche die angeführten Versuche in gleichem Maße sprechen, steht noch aus.

*Über einige bakteriologische Untersuchungen aus der milchwirtschaftlichen Praxis;* von H. Weigmann und Th. Gruber<sup>2</sup>.

*Empfindlichkeit der Milchsäurebakterien gegen verschiedene Substanzen. Verhinderung der Milchgerinnung;* von Th. Bokorny<sup>3</sup>).

*Über die Bildung flüchtiger Alkalotide in sterilisierter Magermilch durch Buzillus nobilis und das Vorkommen ebensolcher Verbindungen im Emmen-thaler Käse;* von L. Adametz und T. Chszaszcz<sup>4</sup>.

*Beitrag zur Kenntnis der Beschaffenheit salzig-bitterer Milch;* von R. Steinegger und O. Allemann<sup>5</sup>. Die Erscheinung der salzig-bitteren Milch ist zurückzuführen auf Euterkrankheiten. Es treten normaler Milch gegenüber wesentliche Abweichungen in der Zusammensetzung auf, Fett und Milchzucker werden herabgesetzt, ebenso der Gehalt an Phosphorsäure, Kalk, Kalium und Magnesium, während Chlor, Natrium und Schwefelsäure eine Steigerung erfahren.

*Über das Verhalten und die Beurteilung von mit Zuckerkalklösung behandelte Milch;* von H. Lührig<sup>6</sup>. Verf. hat Versuche mit einem Rahmverdünnungsmittel, bestehend aus 100 Teilen Rohrzucker und 21,8 Teilen Kalk, angestellt. Beim Zusatz der Kalksaccharatlösung zur Milch tritt eine entsprechende Erhöhung des spez. Gewichtes, der Trockensubstanz, der Asche und des Kalkgehaltes ein, sowie eine Verminderung des Säuregehaltes, 1,5% genügen sogar schon, um die Säure vollständig zu binden. Wird ein Überschuß des Mittels hinzugefügt, so verfärbt sich die Milch schmutzig grau bis gelb, wird durch teilweise Löslichmachung der Eiweißstoffe durchscheinend und nimmt einen laugenhaften Geschmack an. Bei einem Zusatz von 0,25—1,5% zur Milch wird die Gerinnungsdauer derselben gar nicht oder nur wenig verzögert, während größere Mengen (2—2,5%) die Entwicklung der in der Milch vorhandenen Keime aufheben. Der Zusatz von Zuckerkalklösung zur Milch und zu Molkeerprodukten verstößt gegen die Bestimmungen des Nahrungsmittelgesetzes.

*Über das Fett in der Frauenmilch;* von Engel<sup>7</sup>. Von den Normalwerten des menschlichen Milchfettes besitzen wir nur ungenaue Kenntnis.

1. Centralbl. f. Bakt. (2) No. 18/20. 1905, 3.
2. Milchwirtsch. Centralbl. 1905, 223.
3. Pharm. Centralh. 1905, 223.
4. Milchwirtsch. Centralbl. 1906, 78; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 291.
5. Landw. Jahrb. d. Schweiz. 1905.
6. Molkerei-Ztg. Hildesheim 1905, 547.
7. Zeitchr. f. physiol. Chem. Bd. 44, 353.



Die Durchschnittswerte der charakteristischen Jodzahl schwanken sehr nach den bisherigen Autoren. Fehlerquellen waren, daß man auch Milchgemische eines ganzen Tages und verschiedener Frauen untersuchte. Verf. stellte nun fest, daß die Jodzahl des Frauenmilchfettes individuell in mäßigen Grenzen differiert. Zudem ist die Jodzahl der Milch einer bestimmten Frau einer gesetzmäßigen Tagesschwankung unterworfen.

*Über den Fettgehalt der Frauenmilch;* von P. Reyher<sup>1</sup>. Die Fettmenge der innerhalb 24 Stunden getrunkenen Milchmenge hält sich an den verschiedenen Tagen der Laktation auf annähernd konstanter Höhe. Selbst in der Zeit des allmählichen Versiegens der Milch ist eine annähernde Übereinstimmung der Fettwerte der täglichen Nahrungsmenge zu beobachten. Die Natur scheint also bestrebt zu sein, die Abnahme der Quantität der Milch am Ende der Laktionsperiode durch eine relative Zunahme des Fettgehaltes zu kompensieren.

*Über die Bestimmung und Schwankungen des Kaseingehaltes in der Frauenmilch;* von G. Patein und L. Daval<sup>2</sup>. Um auch mit einer geringen Menge Milch die Bestimmung des Kaseins und gleichzeitig die des Fettgehaltes durchführen zu können, hat Verf. die bekannte Adamsche Methode etwas modifiziert. Nach Abtrennung der Fettätherschicht wird der Rückstand mit Waschwasser auf 50 ccm gebracht, dann wird 15% Essigsäure tropfenweise zugefügt unter ständigem Schütteln, bis keine Vermehrung des Niederschlages mehr zu beobachten ist; nach Erreichung dieses Punktes gibt man noch 1–2 Tropfen der Säure hinzu, so daß die Flüssigkeit deutlich sauer ist. Nach 12stündigem Stehen bringt man den Niederschlag auf ein tariertes Filter und wäscht ihn entweder gar nicht aus (in diesem Falle ist die von Adam vorgeschlagene Korrektur anzubringen) oder mit einem Gemische von gleichen Teilen Wasser und 90% Alkohol. Das Filtrat muß sowohl mit Salpetersäure als mit Esbachs Reagens klar bleiben. Der Kaseingehalt der Frauenmilch erwies sich in den ersten 10 Tagen der Laktation als sehr hoch (etwa 18 g im Liter durchschnittlich), dann zeigte er schnelle Verminderung und nach dem ersten Monat blieb er ziemlich konstant bei 8–10 g.

*Mitteilung über den Eisengehalt der Frauenmilch;* von W. Camerer<sup>3</sup>. Verf. fand in 100 ccm Milch 0,31 und 0,13 mg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

*Die Baudouinsche Reaktion beim Menschen;* von Engel<sup>4</sup>. Versuche an Kühen und Ziegen, welche feststellen sollten, ob nach der Fütterung der Tiere mit Sesamkuchen bei Prüfung der Butter die Baudouinsche Reaktion auftritt, haben ergeben, daß diese Reaktion wohl auftreten könne, es geschieht dieses jedoch nicht in jedem Falle. Verf. hat Versuche am Menschen angestellt, indem er Hausammen, die sich schon mehrere Monate in der Laktation befanden, jeweils 100 g Sesamöl in Salat oder Majonaisse gab. Die Sesammahlzeit fand gegen 10 Uhr vormittags statt. Die Milch wurde dann durch Abdrücken in Pausen von 3–4 Stunden je sechsmal in 24 Stunden entnommen. Das Fett wurde mit Äther extrahiert und damit die Baudouinsche Reaktion ausgeführt. Übereinstimmend ergab sich folgendes: Schon wenige Stunden nach der Ölmahlzeit war die Furfuralprobe positiv und blieb so durchschnittlich 4–5 Stunden. Hierauf trat ein Intervall von 6–10 Stunden ein, in dem keine Reaktion zu erzielen war; alsdann stellte sie sich wieder, wenn auch schwächer, für 4–5 Stunden ein, um darauf endgültig zu verschwinden. Dieser eigentümliche Wechsel läßt sich entgegen den Behauptungen Siegfelds und anderer in bestimmte Beziehungen zu physiologischen Vorgängen bringen. Verf. hebt besonders hervor, daß die Baudouinsche Reaktion stets schon zu einer Zeit vorhanden war, wo sich der Übergang des Sesamöles in die Milch sonst noch nicht

1. Jahrb. f. Kinderheilk. Bd. 61, 601. 2. Journ. de Pharm. et de Chem. 1905, 198; d. Biochem. Centralbl. 1905, 453. 3. Zeitschr. f. biol. Chem. Bd. 46, 371. 4. Chem.-Ztg. 1905, 368.

nachweisen läßt. Erwähnt sei noch, daß die Darreichung des Sesamöles in der angegebenen Menge nicht imstande war, die Milchproduktion ungünstig zu beeinflussen.

**Beobachtungen über die Kryoskopie der Frauenmilch;** von L. Barthe<sup>1</sup>. Durch die Versuche des Verf. wurden die Angaben von Guiraud und Lasserre, nach welchen der Gefrierpunkt der Milch kranker und tuberkulöser Frauen niedriger sein soll als der normaler Milch, nicht bestätigt. Verf. fand für letztere den Gefrierpunkt zu  $-0,59$  bis  $-0,61^{\circ}$ , für die Milch kranker Frauen zu  $-0,56$  bis  $-0,59^{\circ}$ . Ferner wurden die Angaben von Winter, daß der Gefrierpunkt unabhängig ist von dem Gehalte der Milch an Fett, Milchzucker, Kasein und Salzen, bestätigt.

**Über den Zucker der Büffelmilch;** von Ch. Porcher<sup>2</sup>. Den Untersuchungen von Pappel und Richmond zufolge enthält die Büffelmilch keine Laktose, sondern einen besonderen Zucker, der von diesen Forschern Tewfik Pascha zu Ehren *Tewfikose* genannt worden ist. Im Gegensatz hierzu hat Verf. festgestellt, daß der Zucker der Büffelmilch in allen Fällen — Büffelmilch aus Italien, Ägypten und Annam — mit Laktose identisch war.

**Die Zusammensetzung der Kamelmilch;** von L. Barthe<sup>3</sup>. Die Kamelmilch besitzt weiße Farbe und die aus ihr gewonnene Butter ist vollständig ungefärbt. Die Eiweißstoffe sind leicht durch Essigsäure zu koagulieren selbst schon in der Kälte. In der Zusammensetzung weist sie große Schwankungen auf, die auf eine zeitweise Überernährung der Tiere und auf verschiedenartige Nahrung zurückzuführen ist, indem letztere im Winter sehr reichhaltig, im Sommer dagegen sehr dürrig ist. Die Milch ist besonders reich an Fett und sehr arm an Milchzucker. 7 Proben hatten folgende mittlere Zusammensetzung: Trockensubstanz 12,39, Mineralstoffe 0,7, Fett 5,38, Laktose 8,26 und Kasein 2,98 %.

**Untersuchungen über die Bestandteile der Schweinemilch;** von V. Gohren<sup>4</sup>. Die Milch einer Sau zeigte zur Zeit des Wurfes (I), 6 Tage (II) und 19 Tage (III) später folgende Zusammensetzung:

Bestandteile	In der Milch			In der Trockensubstanz		
	I	II	III	I	II	III
Trockensubstanz . . . . .	29,87	19,57	10,74	—	—	—
Eiweißstoffe . . . . .	15,56	12,89	5,68	52,13	65,87	52,89
Fett . . . . .	9,53	3,14	2,81	31,97	16,06	26,26
Milchzucker . . . . .	3,84	2,8	1,59	12,75	14,89	14,795
Mineralstoffe . . . . .	0,85	0,71	0,87	2,845	4,25	8,07
Spezif. Gewicht . . . . .	—	1,0348	1,0298	—	—	—

Die Probe I war dick, klebrig und reich an Kolostrumkörperchen. Die Sau gab in 24 Stunden 1,37 kg (= 12,2 g pro 1 kg Lebendgewicht) Milch.

**Ziegenmilch-Untersuchungen;** von Ujhelyi<sup>5</sup>). Verf. ermittelte die Milchleistung von 7 Ziegen und fand eine Gesamtgewichtsmenge von 255,74 bis 633,42 kg. Der Durchschnittsfettgehalt bei den einzelnen Tieren betrug 3,82 bis 4,62 %, im Mittel 4,01 % und die gesamte Fettmenge 10,765 bis 24,586 kg.

1. Journ. de Pharm. et de Chim. 1904, 355; d. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 610. 2. Bull. de la Soc. chim. de Paris (8) 29, 828. 3. Journ. de Pharm. et de Chim. 1905, 386. 4. Rev. Génér. du Lait 1905, 499; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 605. 5. Milch-Ztg. 1905, 403.

*Die chemische Zusammensetzung des Kolostrums mit besonderer Berücksichtigung der Eiweißstoffe desselben:* von E. Strickler<sup>1</sup>. Die durch Hitze koagulierbaren Eiweißstoffe des Kolostrums liefern bei der hydrolytischen Spaltung: Kohlehydrate, Alanin, Aminovaleriansäure, Leucin, Pyrrolidincarbonsäure, Serin, Phenylalanin, Tyrosin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Cystin, Tryptophan, daneben noch andere Aminosäuren, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist, ferner Arginin, Histidin, Lysin und Ammoniak. Das untersuchte Kolostrum enthielt folgende organische Bestandteile: Kasein, Globulin, Albumin, Fett, Cholesterin, Lecithin, wahrscheinlich kleine Mengen höherer Fettsäuren, Glycerinphosphorsäure, Milchzucker und Harnstoff. Tyrosin, Cholin und Hexonbasen konnten nicht nachgewiesen werden. Neben Milchzucker findet sich kein optisch aktives, die Fehlingsche Lösung reduzierendes Kohlehydrat, ob aber ein inaktives Kohlehydrat im Kolostrum vorkommt, welches die Fehlingsche Lösung erst nach der Hydrolyse reduziert, wurde nicht genauer untersucht. Das untersuchte Kolostrum besaß folgende quantitative Zusammensetzung: Trockensubstanz 17,19 %, Gesamt-N 1,52 %, Gesamteiweißstickstoff 1,43 %, Gesamteiweiß 9,13 %, Stickstoff in der Essigsäurefällung 0,47 %, entspr. Eiweiß 3,00 %, N in der durch Kochen entstandenen Fällung 0,79 %, entspr. Eiweiß 5,06 %, N in der mit Almens Lsg. erhaltenen Fällung 0,18 entspr. Eiweiß 1,16 %, N in nicht eiweißartiger Bindung 0,077 %, Atherextrakt 2,40 %, Cholesterin bezogen auf Kolostrum 0,04 %, Cholesterin bezogen auf Trock.-Subst. 0,22 %, Cholesterin bezogen auf Atherextrakt 1,55 %, Milchzucker auf grav. Wege best. 2,87 %, Milchzucker auf polar. Wege best. 2,98 %, Asche 0,67 %.

*Herstellung zuckerfreier Milch.* In dieser Milch ist der Zucker durch eine Saccharinverbindung ersetzt, wodurch einerseits die Milch zur Nahrung für Diabetiker u. s. w. geeignet gemacht wird und sich andererseits bei 100° C., ohne zu koagulieren, sterilisieren läßt. Zuerst wird der Rahm durch Zentrifugieren abgeschieden und der Zucker daraus durch Waschen entfernt. Aus der abgerahmten Milch wird das Kasein durch Essigsäure gefällt, abfiltriert, die zuckerhaltige Flüssigkeit abgespült und der Rückstand in verdünnter Sodalauge wieder gelöst, so daß die Flüssigkeit noch schwach sauer reagiert. Dazu setzt man ein lösliches Phosphat, am besten Natriumphosphat, zur Erzielung einer amphoteren Reaktion und Verhinderung der Koagulation beim Sieden, ferner ein lösliches Calciumsalz (Calciumchlorid) zur Hervorrufung der weißen Milchfarbe, etwas Kochsalz und endlich zum Süßen Kristallrose, das Natriumsalz des Methylsaccharins. Die so hergestellte Lösung wird dann wieder mit dem zuerst abgeschiedenen, ausgewaschenen MilCHFett vereinigt. Engl. Pat. 17818. J. Bouma und S. B. Selhorst, Haag, Holland<sup>2</sup>.

*Ein neues Mittel zur Verbesserung der Magermilch* brachte eine Firma K. & Co., Milchpräparateanstalt in B., in den Handel. Sie behauptet, daß es ihr gelungen sei, der Magermilch, die infolge des Fettentzuges naturgemäß eine wesentliche Einbuße erleidet, durch Zusatz lecitinhaltiger Stoffe einen vorzüglichen Geschmack und Backfähigkeit zu geben. Durch geeignete Aromatisierung der Magermilch soll es möglich sein, den Backwaren den feinen butterartigen Geschmack zu verleihen, wie dieses bei Benutzung der Naturbutter der Fall ist. Außerdem sollen bei Benutzung solcher Backmilch die damit hergestellten Backwaren bedeutend an Nährwert gewinnen und sich durch schönes Aussehen auszeichnen. Weiter soll die Haltbarkeit der Backmilch eine sehr hohe sein, da Säuerung erst nach 4—5 Tagen eintritt. Das in einer runden Blechdose befindliche Präparat stellt nach Lührig<sup>3</sup> eine hellgelbbraune, scheinbar blättrig-körnige, kleisterähnliche Masse von schwach saurer Reaktion und etwas stechendem, schwach aromatischem Geruche dar. Es enthält 88,17 % Wasser, 0,5 %

1. Dissertation, Zürich 1905.

2. Chem.-Ztg. 1905, 1803.

3. Molkerei-Ztg. 1905, 121.

Asche, 5,89 %, Ätherextrakt, 3,88 %, Stickstoffsubstanz ( $N \times 6,25$ ), 0,28 %, Gesamt-Phosphorsäure, 0,15 %, alkohollösliche Phosphorsäure = 1,70 %, Lecithin, 2,80 %, Formaldehyd und gibt die Cholesterinreaktionen. Vermutlich liegt nichts weiter als präparierte Gehirnsubstanz vor.

*Über Buttermilch* berichteten K. Farnsteiner, K. Lendrich, P. Buttenberg, A. Kickton und M. Klassert<sup>1</sup>. Zur Entscheidung der Frage, ob Buttermilch ein zersetzliches Produkt sei, das von einem Tag zum anderen sich soweit verändere, daß eine ungewässerte Buttermilch das spezifische Gewicht des Serums einer gewässerten aufweisen könne, wurden eine Reihe von Versuchen mit den Ergebnissen ausgeführt, daß eine Herabsetzung des Serumgewichtes bei ungewässelter Buttermilch nicht unter 1,026 selbst bei längerer Aufbewahrung (bis zu 11 Tagen) stattfindet, mit einem Ausnahmefall, in welchem das Serum am 4. Tage 1,0258, am 6. Tag 1,0256 zeigte. Bei gewässelter Buttermilch des Handels nahm das spezifische Gewicht des Serums etwas rascher ab. Die infolge dieser Abnahme bei der Berechnung gemachten Fehler betrugen für 2 Tage zwischen 0 und 5 Teilen Wasser auf 100 Teile ursprünglicher Buttermilch, für 4 Tage zwischen 1½ bis 8 Teilen Wasser.

*Alkalisierte Buttermilch* stellt man nach L. Moll<sup>2</sup> dar, indem man 1 l Buttermilch 52 g eines Pulvers zusetzt, das aus 20 g Rohrzucker, 20 g Milchsücker, 9 g Knorrs diastasiertem Reismehl und 8 g Natrium carbonicum siccum besteht. In dieser alkalischen, gekochten Buttermilch befindet sich ein Überschuß an Kasein und die ungelösten Eiweißkörper sind in gequollenem Zustand vorhanden. Diese Eigenschaften in Verbindung mit der Neutralisation der Säuren bedingen nach Verf., daß die alkalische Buttermilch mit andauerndem Erfolg lange Zeit und ausschließlich gegeben werden kann, so daß Gewichtsstillstand und Magendarmstörungen, wie sie bei der sauren Buttermilch sehr oft eintreten, vermieden werden.

*Eine neue Buttermilchkonserven, Lactoserve*, stellen C. F. Boehringer & Söhne<sup>3</sup> nach den Angaben von Sarason dar. Die zu verwendende Milch, ein Gemisch aus 1 Teil Vollmilch und 2 Teilen Magermilch wird nach der Pasteurisierung in Porzellangefäßen mit Milchsäurekulturen versetzt und bei 36° C. belassen, bis eine lebhaftes Milchsäurebakterien-Entwicklung eintritt und ein bestimmter Säuregrad erreicht ist. Dann wird sie in Porzellangefäßen innerhalb weniger Stunden in der Luftleere bei etwa 50° C. völlig eingetrocknet. Der Rückstand wird zwischen Porzellanwalzen gemahlen und zu 1600 g dieses Milchpulvers 800 g Zucker, 100 g Weizenmehl und 20 g Roborat zugesetzt. Das fertige Präparat stellt ein weißes Pulver dar. Seine chemische prozentische Zusammensetzung ist folgende: 89,86 Trockensubstanz, 22,94 Eiweiß, 11,28 Fett, 51,70 Kohlehydrate, 5,02 Salze, darin 0,7 % Phosphorsäure. Die Acidität beträgt 48–50. Die trinkfertige Nahrung wird nach Wilhelm Kassel<sup>4</sup> dargestellt, indem zu 1 l kochenden Wassers 200 g der Konserve zugesetzt werden. Da sie leicht absetzt, so muß die Flasche vor der Darreichung geschüttelt werden.

*Künstliche Sauermilch*, als Ersatz für Buttermilch, stellt man nach O. Rommel<sup>5</sup> folgendermaßen dar: 10–15 g Mondamin, 25 g Rohrzucker und 25 g Soxhlet-Nährzucker werden mit einem kleinen Teil eines Liters möglichst frischer Zentrifugen-Magermilch angerührt, die übrige Milch hinzugegossen und unter stetem Umrühren gründlich aufgekocht. Noch warm

1. 5. Bericht über die Nahrungsmittelkontrolle in Hamburg 1903/4, 44.  
2. Arch. f. Kinderheilk. Bd. 42. 3. Pharm. Centralh. 1905, 686. 4. Berl. klin. Wochenschr. 1905, 908. 5. Ther. d. Gegenw. 1905, No. 6.

wird die Mischung in eine Flasche gefüllt. Nach völliger Abkühlung wird eine Säuerungstablette zugesetzt, und bei Zimmerwärme die Flasche mit einem Leinenläppchen bedeckt beiseite gestellt. Nach 24, längstens 36 Stunden, während welcher Zeit man öfter gründlich umzuschütteln hat, ist die Nahrung gleichmäßig dicklich und sauer, demnach trinkfertig bis auf ein leichtes Anwärmen. Die Säuerungstabletten enthalten den *Bacillus acidi lactici* und werden von Dr. Frey und Dr. König in München hergestellt.

*Über süße kondensierte Milch* berichteten A. L. Winton, E. M. Bailey, A. W. Ogden und K. C. Barber<sup>1</sup>. Zur Untersuchung wird der Inhalt einer Büchse mit Wasser zu 1000 ccm aufgefüllt; von dieser Lösung werden Gesamt-Trockensubstanz, Asche, Proteinstoffe, Fett und Saccharose nach bekannten Methoden bestimmt. Zur Bestimmung des Milchzuckers werden 20 ccm der Lösung in einem graduirten Kolben mit 10 ccm Kupfersulfatlösung (34,64 : 500 ccm) und 2,4 ccm  $\frac{1}{2}$  N-Kalilauge zu 500 ccm aufgefüllt, gut gemischt und durch ein trockenes Filter filtriert. In 100 ccm des Filtrates bestimmt man den Milchzucker nach dem Soxhletschen Verfahren. Die Differenz zwischen den Werten für Gesamt-Trockenrückstand und Saccharose stellt den Gehalt an Milch-Trockenrückstand dar. Nach den offiziellen Normen der Vereinigten Staaten darf süße kondensierte Milch nicht unter 28 % Milch-Trockenrückstand enthalten, von welchem mindestens 25 % Milhfett sein muß.

*Über einige Erzeugnisse aus Milch* berichtete J. Mayrhofer<sup>2</sup>. Die Analyse verschiedener Proben von kondensierter Milch und Milchpulver ergab:

Bezeichnung	Wasser	Stickstoff-substanz	Fett	Milchzucker	Saccharose	Sonstige stickstofffreie Stoffe	Asche
Ungezuckerte Büchsenmilch der Fürstl. Liechtensteinschen Meierei Pinzgau	63,96	10,12	9,50	14,26	—	—	2,16
Gezuckerte Kondensmilch aus derselben Molkerei	24,20	13,40	11,50	10,86	36,00	1,00	3,04
Anglo-Swiss cond. milk	31,62	9,45	12,50	6,85	37,82	—	2,26
Nestles kond. Milch	24,90	11,80	10,00	14,99	37,01	—	1,30
Brand cond. milk	29,10	12,70	10,00	8,00	39,00	—	1,20
Dahls steril. u. homogen. Büchsenmilch	81,03	7,31	8,70	6,96	—	0,36	0,64
Emil Passburgs Vollmilchpulver	4,04	17,56	22,09	20,83	28,77	—	5,90
Halbmilchpulver	6,03	37,45	15,08	33,11	—	—	7,31
Halbmilchpulver Hollandia	5,57	28,94	14,57	26,95	23,72	—	5,25
Magermilchpulver, holländ.	5,21	38,36	0,58	45,00	—	1,60	9,25
Magermilchpulver	5,35	37,14	0,56	46,20	—	1,70	8,96
Magermilchpulver nach Just-Hatmaker	7,40	37,28	1,02	46,80	—	—	8,00

1. Jahresber. d. Landw. Vers.-Station Connecticut. 1904, II. Teil, 183.  
2. Zeitschr. landw. Versuchsw. Österreich 1904, 797; d. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 118.

Bei den Milchpulvern macht sich der Übelstand bemerkbar, daß das Kasein sein Quellungsvermögen eingebüßt hat, das Albumin unlöslich geworden und der Geschmack verloren gegangen ist. Die Pulver können daher nicht ohne weiteres durch Wasserzusatz zur Bereitung eines der Milch gleichwertigen Getränkes, sondern nur als Ersatz der Milch bei der Zubereitung von Speisen etc. verwendet werden. Außerdem untersuchte Verf. noch *Mellins food*, *Plasmon*, *Laktogen*, *Wimmers Milchpulver mit Grieszusatz* und *Aschenbachs Milchem* und gab die Resultate in einer Tabelle an.

*Über die trockene Milch — Dried Milk —* von *Irven* berichtete A. J. Danilewski<sup>1</sup>. Die aus dem schön aussehenden Präparat nach Vorschrift (200 g auf 1 l Wasser) bereitete Milch ist nur dem Geschmacke nach der Kuhmilch ähnlich; nach einigen Stunden setzt sich an der Oberfläche eine nicht sehr angenehm riechende Rahmschicht und am Boden des Gefäßes ein bedeutender Niederschlag von Eiweiß ab. Verf. fand als Mittel aus 4 Analysen 3,16 % Stickstoff entsprechend 19,75 % N-Substanzen, während nach Angabe auf der Etikette das Präparat enthalten soll 37,5 % Eiweiß, 16 % Fett, 33 % Zucker, 7,2 % Salze entsprechend 93,7 % feste Substanzen. Die Dried Milk ist nicht als eine kondensierte normale Kuhmilch anzusehen und kann sie in keinem Falle ersetzen.

*Laît desséché de la Normandie fin Normand.* Diese neue Marke von pulverförmiger Milch untersuchte Alb. Goetzi<sup>2</sup> in Triest. Er fand darin 8,55 % Feuchtigkeit, 6,59 % Mineralstoffe, 15,21 % Fett, 23,70 % Kasein, 42,80 % Milchezucker; die 6,59 % Mineralstoffe enthielten 1,83 % Phosphorsäure und 0,45 % Natriumkarbonat. Da aber eine mitteltgute Milch, ebenso weit eingedickt, enthalten müßte neben 8,55 % Feuchtigkeit, 5,60 % Mineralstoffe, 26,22 % Fett, 21,52 % Kasein, 34,78 % Milchezucker, so folgt aus diesem Untersuchungsbefunde, daß dieses Milchpulver dargestellt ist aus abgerahmter Milch, und daß dieser im übrigen Milchezucker und Natriumkarbonat zugesetzt ist, welch letzteres dem Milchpulver eine deutliche alkalische Reaktion gibt.

*Einige Bemerkungen über Milchpulver;* von O. Jensen<sup>3</sup>.

*Anämose-Milch* stellt nach Aufrecht<sup>4</sup> eine gleichmäßige, rahmartige Milch von angenehm sauer-süßem Geschmacke und buttermilchähnlichem Geruche dar. Nach der Untersuchung waren in 100 g enthalten: 44,2 g Wasser, 1,47 g Stickstoffsubstanz, 0,24 g Fett, 47,13 g Zucker (als Rohrzucker), 1,33 g Zucker (als Invertzucker), 1,47 g freie Säure (auf Milchsäure berechnet) und 4,16 g Mineralstoffe, darunter 0,04 g Eisen. In 100 Gewichtsteilen Anämose-Milch wurden 0,118 g Jod gefunden.

*Yaourt, Yuoört oder Yoghourt* ist der Name eines Kefir ähnlichen Milchpräparates, das aus der Türkei stammt. In Paris kann man sich Yaourt bei armenischen Händlern erstehen und bereitet damit die Milch, indem man diese zuerst um ein Drittel abdampft, sie dann auf 40° abkühlen läßt und unter die Haut einen Löffel voll frischen Yaourt bringt. Man hält die Temperatur 8—10 Stunden bei 40°, worauf man eine halbfeste Masse erhält, die am Tage der Bereitung genossen werden muß, weil sie sonst zu sauer wird. Die Farbe ist weiß oder rosa, der Geschmack erinnert an Bananen<sup>5</sup>.

*Als Rahmverdünnungs- und Konservierungsmittel* beobachtete P. Vieth<sup>6</sup> eine gelbe, neutral reagierende Flüssigkeit vom spez.

1. Wojenns mediz. Journ. 1904, 322 u. 600. 2. Giornale di Farmacia 1905, 106. 3. Molkerei-Ztg. Berlin 1905, 565; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 609. 4. Pharm. Ztg. 1905, 227. 5. Rép. de Pharm. 1905, 69. 6. Bericht des milchwirtsch. Instit. Hameln 1905, 24 u. 28.

Gewicht 1,0049 und einem Gehalt an Trockensubstanz von 0,22 %. Es war eine parfümierte Formaldehydlösung. Ein als *Septoforma* bezeichnetes Milchkonservierungsmittel, eine olivenfarbige Flüssigkeit erwies sich als alkalische Formaldehydlösung.

### Butter und Margarine.

*Über die Vorschläge des Ausschusses der freien Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker zur Abänderung des Abschnittes: Speisefette und Öle der »Vereinbarungen«* erstattete K. Farnsteiner<sup>1</sup> Bericht.

*Über die holländische Staatsbutterkontrolle;* von A. J. Swaving<sup>2</sup>. In Holland sind 8 Butterkontrollstationen in Tätigkeit, deren Kontrolle auf folgender Einrichtung beruht: Sofern es dem Direktor oder dem Kontrolleur einer Kontrollstation wünschenswert erscheint, werden vom letztgenannten in Molkereien an den Butterbereitungsstellen von der in seiner Gegenwart gemachten Butter Proben entnommen. Indem man nun die Zusammensetzung einer derartig entnommenen Probe mit derjenigen einer versandten oder verkauften Butter derselben Herkunft und der nämlichen Jahreszeit der Bereitung vergleicht — bei dieser Vergleichung muß unter gewöhnlichen Umständen die Zusammensetzung der beiden Proben die gleiche sein — ist die wechselnde chemische Zusammensetzung nicht länger ein Hindernis, um in jedem einzelnen Falle mit absoluter Gewißheit eine Erklärung über die Reinheit der Ware abgeben zu können. Sogar die geringste Verfälschung wird bei diesem Verfahren sofort bemerkt werden. Von der holländischen Regierung ist der Kontrollstation eine staatliche Schutzmarke verliehen worden.

*Über den Einfluß der Fütterung von Sesamkuchen auf die Eigenschaften des Butterfettes;* von J. Denoël<sup>3</sup>. Verf. stellte fest, daß nach der Fütterung mit Sesamkuchen der Rahm nur langsam ausbutterte und eine auffallend weiche Butter erhalten wurde, die jedoch niemals die Baudouinsche Reaktion gab.

*Die Eiweißkörper von Rahm, Butter und Buttermilch in ihrer Beziehung zur fleckigen Butter;* von L. L. van Slyke und E. B. Hart<sup>4</sup>.

*Über Verfahren zum Konservieren von Butter;* von G. Halphen<sup>5</sup>. Die Verfahren zum Konservieren von Butter beruhen auf 3 Grundlagen: Die erste Methode besteht darin, die Butter zu schmelzen. Bei dem Schmelzprozeß scheiden sich Wasser, Kasein und die Verunreinigungen aus der Butter aus und das Fett bildet nun eine homogene Substanz an Stelle des früher emulgierten Fettes. Durch das Erhitzen büßt sie einen Teil ihres Geruches ein. Das zweite Verfahren bezweckt die Vermeidung der Wirkung von atmosphärischer Luft. Es ist dies hauptsächlich in England gebräuchlich und besteht darin, daß die Oberfläche der Butter mit einer zucker-

1. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 51. 2. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 80. 3. Rev. génér. du Lait 1905, 464 u. 490. 4. Journ. Amer. Chem. Soc. 1905, 679; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 294. 5. Rev. de chim. industr. Bd. XV, 887.

artigen, warmen Lösung bestrichen wird, die beim Erkalten einen glänzenden und schützenden »Lack« bildet. Das dritte Verfahren vermischt fremde, konservierende Substanzen mit der eigentlichen Naturbutter, z. B. Kochsalz, gegen dessen Anwendung nichts zu sagen ist, das aber doch den Fehler hat, die Peptonisierung des Kaseins zum Nachteil des Aromas zu beschleunigen. Die Verwendung anderer Antiseptika, wie Borsäure, Fluoride u. s. w. ist in vielen Staaten verboten. Neben diesen üblichen Methoden gibt es noch einige andere, z. B. Einfüllung der Butter in luftdichte, eventuell mit Kohlensäure gefüllte Behälter; ein zweites, jetzt allgemein übliches Verfahren macht sich die Kühlung zu Nutze. In neuester Zeit hat die »Franz. Gesellsch. zur Konservierung der Butter« ein neues Verfahren in Gebrauch genommen, welches ein richtiges Raffinationsverfahren ist und hauptsächlich für gesalzene, ranzige oder verdorbene Butter in Anwendung kommt. Es beruht auf Schmelzen der Butter, Reinigen derselben durch Zentrifugieren und Festwerdenlassen im Vakuum. Alles dies, das Schmelzen im Vakuum bei niedriger Temperatur, die nur kurze Zeit währende Verflüssigung, die Filtration, die Entfernung der eingeschlossenen Gase und die Zirkulation der geschmolzenen Substanz vollzieht sich in patentierten Apparaten in einer sehr günstigen und vollendeten Weise. Belgisches Patent Nr. 172 592 vom 30. September 1903.

*Chemischer Nachweis des Ranzigseins der Butter*; von F. Soltzien<sup>1</sup>. Verf. empfiehlt zum Nachweis des Ranzigseins der Butter die Anwendung der Welmansschen Reagenzes. Ein farbloses Fett zeigt mit diesem Reagens gemischt keine Grünfärbung; übersättigt man das Gemisch mit Ammoniak, so tritt je nach dem Grade des Ranzigseins eine schwächere oder stärkere Blaufärbung hervor. Ist die zu prüfende Butter gefärbt, so verwendet man das durch Wasserdampfdestillation erhaltene Destillat. Die Blaufärbung tritt nicht unmittelbar nach dem Übersättigen mit Ammoniak ein, sondern erst nach  $\frac{1}{2}$  Minute. Durch das Talgigsein der Butter wird diese Reaktion nicht erhalten.

*Über sandig schmeckende Butter* berichtete A. Reinsch<sup>2</sup>. Die Butter, deren Fett normal zusammengesetzt war, enthielt 3,15 % Kochsalz und nur 6,46 % Wasser. Die Wassermenge hatte nicht genügt, um das Kochsalz in Lösung zu halten; letzteres war in kleinen Kristallen ausgeschieden, wodurch der sandige Geschmack verursacht wurde.

*Kontrolle der Methode von H. Poda zur Bestimmung des Wassers und der Nichtfette in der Butter*; von S. S. Orloff<sup>3</sup>. Die Methode Podas kann keinen Anspruch auf Genauigkeit erheben. Sie gibt zu hohe Werte für den Fettgehalt und ist daher zu wissenschaftlichen Untersuchungen nicht brauchbar. Einen gewissen Wert für die Praxis kann man ihr jedoch, solange eine bequemere Methode nicht vorliegt, nicht absprechen.

*Praktische Notizen über Butteranalyse*; von Vluaflart<sup>4</sup>. Verf. berichtete über die bei Butteruntersuchungen angewendeten Methoden und erhaltenen Ergebnisse. Bei der Wasserbestimmung wurde Butter 24 Stunden auf 100° erhitzt. Der Gehalt an flüchtigen

1. Chem. Rev. Fett- und Harz-Ind. 1905, 177.

Unters.-Amtes Altona 1905, 18.  
Gesundheitsamtes 1905.

2. Ber. d. chem.

3. XI. Jahresber. d. Moskauer städt.

4. Annal. chim. analyt. 1905, 118.



Fettsäuren wurde als Buttersäure in 100 g Butter angegeben, und als untere Grenze für reine Butter sind die Zahlen 5,95—5,5 aufgestellt.

*Über die Fett- und Wasserbestimmung in der Butter nach dem Gerberschen Verfahren;* von A. Hesse<sup>1</sup>. Verf. stellte fest, daß das Verfahren zur Bestimmung des Fett- und Wassergehaltes der Butter nach Gerber nicht brauchbar ist, da die Resultate nicht unter sich und ebenfalls nicht mit denjenigen der Gewichtsanalyse übereinstimmen.

*Einen Apparat zur schnellen Bestimmung des Fettgehaltes der Butter* empfiehlt A. Bernstein<sup>2</sup>. Die Abweichungen in den Angaben des Apparates von denen der Analyse liegen nach B. innerhalb eines Prozentes.

*Über die Bestimmung des Fettgehaltes der Butter nach Gottlieb;* von A. Burr<sup>3</sup>. Zwecks Erzielung einer guten Durchschnittsprobe für die Bestimmung von Wasser, Salz oder Fett wird die zur Untersuchung gelangende Butter in ein entsprechend großes Gefäß mit hermetisch schließendem Glasstöpsel gegeben, bei gelinder Wärme geschmolzen und darauf bis zum Erstarren unter öfterem Abkühlen kräftig geschüttelt. Etwa 1,0—1,3 g der Butter wird alsdann mit heißem Wasser durch einen Trichter mit kurzem Hals in einen Röschen Zylinder gespült, nach dem Abkühlen mit 1 ccm Ammoniak versetzt und der Trichter mit 10 ccm Alkohol und 25 ccm Äther nachgespült. Weiter verfährt man wie gewöhnlich bei dem Gottlieb'schen Verfahren.

Das *Butterrefraktometer*, eine Wandtafel für Lehrzwecke; von G. Baumert<sup>4</sup>.

*Über eine Neuerung am Butter-Refraktometer* berichtete F. Löwe<sup>5</sup>. Bisher wurden im Okular des Refraktometers die ganzen Skalenteile abgelesen und die Zehntel geschätzt. Nach Anbringung einer Mikrometerschraube kann man auch die Zehntel genau ablesen. Vor der Messung stellt man die Mikrometerschraube auf Null, liest dann die ganzen Skalenteile ab und notiert die Zahl. Darauf bringt man die Grenzlinie mittelst der Mikrometerschraube genau auf den notierten Skalenteil; der Index der Trommel zeigt jetzt an, wie viele Zehntel den abgelesenen ganzen Skalenteilen noch anzufügen sind.

*Einiges über die Reichert-Meißl-Wollnysche Zahl;* von J. Pohlmann<sup>6</sup>. Verf. machte darauf aufmerksam, daß man bei der Bestimmung der R. M. Z. das Ergebnis eines blinden Versuches nicht in Abzug bringen darf, da beim Erhitzen von 20 ccm Glycerin und 2 ccm Natronlauge (1 : 2) eine stärkere Zersetzung des Glycerins stattfindet, als bei der Ausführung der Bestimmung, da in

1. Milchwirtsch. Centralbl. 1905, 433. 2. Pharm. Ztg. 1905, 201, Abbild.  
3. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 286.  
4. Ebenda I, 184, Abbild. 5. Ebenda I, 15. 6. Chem. Weekbl. 1904, 1009.

letzterem Falle der größte Teil der Natronlauge zur Verseifung der Butter verbraucht wird.

*Beiträge zur Kenntnis und Analyse der flüchtigen Fettsäuren in Palmfetten und Butter*; von O. Jensen<sup>1</sup>.

*Beiträge zur Analyse der Speisefette*; von W. Arnold<sup>2</sup>. Für die Fettanalyse empfiehlt Verf. ein kombiniertes Verfahren, welches mit einer Wägung die Ermittlung folgender Werte: Verseifungszahl, Reichert-Meißlsche Zahl, Polenskesche Zahl und das mittlere Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren, gestattet. Zur Ausführung verfährt man folgendermaßen: 5 g Fett werden in einem 300 ccm fassenden Schottschen Kolben mit 10 ccm alkoholischer Lauge (nach Bremers Angaben mit 70 %ig. Alkohol hergestellt; 10 ccm = 25–27 ccm N-Schwefelsäure) in der von Bremer angegebenen Weise verseift. Nachdem die Verseifungszahl festgestellt ist, wobei mit möglichst wenig Phenolphthalein zu arbeiten ist, versetzt man die neutrale Seifenlösung mit 0,5 ccm alkoholischer Lauge und 20 g Glycerin. Alkohol und Wasser des Kolbeninhaltes werden nun durch Erhitzen über freier Flamme verjagt, wozu 8 bis höchstens 10 Minuten erforderlich sind, der syrupöse Rückstand mit 90 ccm ausgekochtem Wasser verdünnt, die so erhaltene Seifenlösung mit 50 ccm Schwefelsäure (25 : 1000) zersetzt, worauf nach Zusatz von Bimsteinpulver gemäß den Angaben von Polenske 110 ccm abdestilliert werden. Die nicht flüchtigen Fettsäuren werden in geeigneter Weise mit heißem Wasser gewaschen, in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, der Äther abdestilliert und nach  $\frac{1}{4}$ stündigem Trocknen bei 105° mit einem bekannten Überschuß von alkoholischer Lauge versetzt und der Überschuß alsdann zurückeritriert.

*Versuche über Polenskes »Neue Butterzahl (N. B. Z.)«*; von A. Hesse<sup>3</sup>. Verf. unterzog sich der Aufgabe zu prüfen, inwiefern eine in der Praxis vorkommende Abweichung von der Vorschrift einen Einfluß auf das Resultat haben würde. Bei Verwendung eines 500 ccm Kolbens (statt eines 300 ccm fassenden) erhöhte sich die N. B. Z. erheblich. Die Destillationsdauer ist nur von geringem Einfluß, ebenso kleine Änderungen in der Form des Aufsatzes. Vom größten Einfluß ist jedoch die Form, in der der Bimstein als Siedemittel zugesetzt wird; Verf. fand, daß nur Bimsteinpulver verwendet werden darf. Ferner stellte Verf. fest, daß gleichen R. M. Z. nicht gleiche N. B. Z. entsprechen und daß mit einer Erhöhung der R. M. Z. nicht immer auch eine Erhöhung der N. B. Z. eintritt; im allgemeinen ist aber ein Anwachsen der N. B. Z. bei gleichzeitigem Steigen der R. M. Z. zu bemerken. Auch waren die N. B. Z. niemals kleiner als die von Polenske gefundenen, sondern entweder gleich oder höher, auch müssen die Werte für die höchst zulässigen N. B. Z. um etwa 0,8 höher

1. Zeitschrift f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 265.

2. Ebenda 201.

3. Milchwirtsch. Centralbl. 1905, 13.

gesetzt werden, als in der Polenskeschen Tabelle vorgesehen ist. Bei geringen Schwankungen der R. M. Z. wiesen die N. B. Z. bei Butter aus einer Molkerei bei Futterwechsel starke Änderungen auf. Es ist daher bedenklich, einen Schluß auf Zusatz von Kokosfett aus diesen Werten bei geringen Schwankungen zu ziehen.

*Beiträge zur Beurteilung der Butter;* von M. Siegfeld<sup>1</sup>.

Für die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes der nicht flüchtigen Fettsäuren wandte Verf. folgende Verfahren an: Der bei der Bestimmung der Reichert-Meißschen Zahl nach dem Abdestillieren der flüchtigen Fettsäuren verbleibende Rückstand wurde bis zum völligen Erstarren der Fettsäuren stehen gelassen, die wässrige Flüssigkeit abgegossen und die Fettsäuren mehrere Male mit destilliertem Wasser abgespült, dann mit heißem Wasser auf ein Filter gebracht und ausgewaschen und zwar nach dem Verschwinden der Schwefelsäure-Reaktion noch 12 mal mit Wasser. Die Fettsäuren wurden nach möglichst vollständiger Entfernung des letzten Waschwassers in heißem Alkohol gelöst und zwar direkt in ein 100 ccm-Kölbchen filtriert und das Filter mehrere Male mit heißem Wasser ausgewaschen. Nach dem Abkühlen wurde mit Alkohol bis zur Marke aufgefüllt, 20 ccm abpipettiert, der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt und die Fettsäure im Luftbade bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, was in der Regel in  $\frac{1}{4}$  Stunde geschehen war. Alsdann wurden die Fettsäuren in 20 ccm Alkohol gelöst und unter Zusatz von Phenolphthalein mit  $\frac{1}{10}$  N-Natronlauge titriert. Die Menge der Fettsäuren in Milligramm mit 10 multipliziert und durch die Anzahl der verbrauchten ccm  $\frac{1}{10}$  N-Natronlauge dividiert, ergibt das mittlere Molekulargewicht. Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes der flüchtigen, löslichen und unlöslichen Fettsäuren erfolgte im wesentlichen nach der von Juckenack und Pasternack<sup>2</sup> angegebenen Methode. Bei der Untersuchung von einer großen Anzahl von Butterproben fand Verf. für das mittlere Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren Schwankungen zwischen 255,4—268,7. Bezüglich der übrigen Resultate sei auf die Originalarbeit verwiesen.

*Zum Nachweis von Kokosfett in Butter* eignet sich nach J. Wauters<sup>3</sup> die Verschiedenheit der Kristallformen des kristallisierten Kokosfettes und des aus dem geschmolzenen Zustande erstarrten Butterfettes, sowie die kritische Temperatur und die Reichert-Meißsche Zahl. Kokosfett kristallisiert in langen, oft blatt- oder fächerförmig gruppierten Nadeln, Butterfett dagegen in runden Massen.

*Zum Nachweise von Kokosfett in Butter und Margarine* empfiehlt A. Mercier<sup>4</sup> 1 ccm des geschmolzenen und filtrierten Fettes 5 Minuten bei 50—55° mit 30 ccm 90 %ig. Alkohol zu digerieren. Nach dem Durchschütteln läßt man 15—20 Minuten

1. Milchwirtsch. Centralbl. 1905, 155.  
3. Bull. Soc. Chim. Belg. 1905, 6.

2. Dies. Bericht 1904, 547.  
4. Rev. génér. du Lait 1905, 331.

absetzen und gießt 20 ccm der alkoholischen Flüssigkeit in ein Reagensglas ab, läßt auf 30—40° abkühlen und filtriert. Läßt man nun langsam kristallisieren, so gibt Kokosfett hierbei unter dem Mikroskop betrachtet Kristallbüschel von gelber Farbe. Statt des Fettes kann man auch die Fettsäuren nehmen.

*Über den Nachweis von Kokosfett in der Butter;* von J. Wauters<sup>1</sup>. Nach Crismer gibt bei reiner Butter deren kritische Temperatur bei der Auflösung in Alkohol + Reichert-Meißsche Zahl immer ungefähr die Summe 84. Kokosfett verschiebt jedoch die Zahl stark nach unten. Butterproben mit Kokosfett gaben bei kritischen Lösungstemperaturen von 51—45, und Reichert-Meißschen Zahlen die Summe 80—72. In allen Proben waren mit Hilfe des Polarisationsmikroskopes die charakteristischen Kristalle des Kokosfettes zu erkennen. Margarine übt keinen Einfluß auf die Crismersche Konstante aus.

*Notiz über den Nachweis von Kokosfett in gefälschter Butter nach der Methode von Muntz und Coudon;* von F. Jean<sup>2</sup>. Verf. hat das von Muntz und Coudon<sup>3</sup> angegebene Verfahren zum Nachweis von Kokosfett in Butter an mit Kokosfett und Margarine versetzten Butterproben nachgeprüft und die von genannten Forschern erhaltenen Befunde bestätigt.

*Zum Nachweise geringer Mengen Margarine in Butter* empfehlen H. Sprinkmeyer und H. Wagner<sup>4</sup> ein Verfahren, das sich der Baudouinschen Reaktion anschließt und gestatten soll, noch 0,1 % Sesamöl = 1 % Margarine mit Sicherheit zu erkennen: 50—100 g geschmolzenes und filtriertes, 60° warmes Butterfett werden mit 20—30 ccm Eisessig kräftig durchgeschüttelt. Die Eisessiglösung wird in ein Porzellanschälchen gegossen und das Ausschütteln wird mit der gleichen Menge Eisessig wiederholt. Man vereinigt die beiden Lösungen und dampft den Eisessig auf dem Wasserbade ab. Durch den Eisessig wird sowohl der die Baudouinsche Reaktion bedingende Körper, als auch etwa vorhandener Farbstoff dem Fette entzogen. Zur Trennung dieser beiden Körper wird der Eisessigrückstand mit 5 ccm gesättigter Barythydratlösung versetzt, nach Zusatz von 10 ccm Alkohol verseift und die Seife auf dem Wasserbade getrocknet. Der Trockenrückstand wird fein zerrieben und mit Petroläther mehrmals ausgezogen, wodurch der die Reaktion bedingende Körper in Lösung geht, während der Farbstoff in der Baryumseife zurückbleibt. Die vereinigten und durch ein Barytfilter filtrierten Petrolätherauszüge werden bis auf 1—2 ccm eingeeengt. Das eingeeengte farblose Petrolätherfiltrat gibt man in ein enges Probierröhrchen, nachdem man den Schalenrand einige Male mit wenigen Tropfen Petroläther nachgespült hat. Sodann fügt man 1 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 und 2 Tropfen 1 %ige alkoholische

1. Bull. Soc. Chim. Belg. 1905, 151.

2. Annal. chim. analyt. 1905, 96.

3. Dies. Ber. 1904, 551.

4. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 350.

Furfurolösung hinzu und schüttelt kräftig durch. Auftretende Rotfärbung zeigt das Vorhandensein von Sesamöl und somit auch von Margarine in der Butter an.

*Nachweis von Palmöl*; von C. A. Crampton und F. D. Simons<sup>1</sup>. Palmöl wird in der Margarinefabrikation verwendet, sein Nachweis, namentlich kleiner Mengen, war bisher mit Schwierigkeiten verbunden. Durch folgendes Verfahren soll man weniger als 0,5 % Palmöl mit Leichtigkeit auffinden können: Man löst 100 ccm des Margarinefettes in 300 ccm Petroläther und schüttelt die Lösung mit 50 ccm 0,5 %iger Kalilauge. Nach Trennung der Schichten säuert man die wässrige Lauge an und schüttelt mit 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff. Einen Teil der Mischung versetzt man dann mit 2 ccm eines Gemisches aus 1 Teil kristallisiertem Palmöl und 2 Teilen Tetrachlorkohlenstoff und schließlich mit 5 ccm Bromwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,19; bei Gegenwart von Phenol nimmt die Mischung eine bläulichgrüne Farbe an. Eine andere Prüfungsmethode auf Palmöl ist die folgende: 10 ccm des geschmolzenen und filtrierten Fettes werden mit dem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid geschüttelt und dann mit 1 Tropfen Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,53 versetzt. Ist Palmöl vorhanden, so ist die untere Flüssigkeitsschicht blau gefärbt mit einem Stich ins Grüne. Die Reagentien müssen vollkommen rein sein, die Probe darf nicht über 70° erwärmt werden, wenn der Nachweis von Palmöl auf diese Weise gelingen soll. — Sesamöl und fettes Senfsamenöl geben zwar ähnliche Reaktionen, doch sind diese Öle immer in größerer Menge vorhanden und dann auf anderem Wege zu erkennen.

*Über Butteruntersuchungen*; von A. Hesse<sup>2</sup>. Verf. berichtete über Butteruntersuchungen, die gelegentlich der viermal jährlich stattfindenden Butterprüfung in Mecklenburg im chemischen Laboratorium der milchwirtschaftlichen Zentralstelle zu Güstrow sehr eingehend ausgeführt wurden, unter Angabe der dabei angewendeten Methoden.

*Über holländische Butter*; von A. Juckenack und R. Pasternack<sup>3</sup>.

*Über die Zusammensetzung der niederländischen Butter, herstammend aus den der Staatskontrolle unterstellten Molkereien* in der Zeit vom 1. Oktober 1904 bis 1. Oktober 1905<sup>4</sup> und vom 1. Oktober bis 31. Dezember 1905<sup>5</sup>.

*Über Butteruntersuchung* berichtete A. G. Breen<sup>6</sup>. Bei 1400 Butterproben, aus holländischen Molkereien herrührend wurden Reichert-Wollny-Zahl und Refraktion bestimmt. Der Gehalt an flüchtigen Säuren lag schon Ende Juli bei den Erzeugnissen einiger Fabriken unter 25, die niedrigste Zahl war 22,2. In den Monaten Juli und August zeigte sich ein plötzliches rapides Fallen

1. Journ. Americ. Chem. Soc. 1905, 270. 2. Molk.-Ztg. 1905, 25, 49 u. 73; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 161.  
3. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 87. 4. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 295. 5. Ebenda 628. 6. Ber. d. Butterkontrollstation Gelderland-Overijssel zu Deventer 1904.

in der Reichert-Wollnyschen Zahl und ein starkes Ansteigen der Refraktometerzahlen.

*Beitrag zur Kenntnis der Veränderlichkeit der niederländischen Butterkonstanten*; von E. C. H. A. M. Bemelmauns<sup>1</sup>.

*Über Butteruntersuchung*; von H. Lührig<sup>2</sup>. Eine Butter mit der Reichert-Meißschen Zahl 24,4, Polenske-Zahl 2,1, Verseifungszahl 231,8 war verdächtig, mit Kokosfett verfälscht zu sein; es ergab sich aber, daß die betr. Kühe große Gaben von Kokoskuchen erhielten. — Der Wert der Refraktometeranzeige ist nicht sehr hoch einzuschätzen; nur im Gesamtbilde der Untersuchung behält sie noch einen gewissen Wert bei. — Die Bestimmung des Molekulargewichtes der nichtflüchtigen, wasserunlöslichen Fettsäuren kann zu Trugschlüssen führen, wenn ihr ausschlaggebende Bedeutung eingeräumt wird.

*Anormale Butter*. Über eine Butter von ganz anormaler Zusammensetzung berichtete K. Fischer<sup>3</sup>. Durch die Stallprobe wurde die Unverfälschtheit der Butter zweifellos erwiesen, die ermittelten Konstanten waren bei Trockenfütterung im Stall: Refraktion + 3,2, Reichert-Meißl-Zahl 15,4, Verseifungszahl 206,9, Molekulargewicht der nichtflüchtigen, unlöslichen Fettsäuren 270,7, Jodzahl 40,7. Die Butter stammte aus der Milch von 4 Kühen nicht ganz reiner holländischer Rasse. An Futter erhielten die Tiere zusammen täglich 20 kg Futtermehl, bestehend aus gleichen Teilen Erdnußmehl, Leinmehl und Baumwollsamemehl. Die Futtermittel waren von normaler Beschaffenheit; es enthielt das Erdnußmehl 9,56, das Leinmehl 7,22 %, und das Baumwollsamemehl 8,96 % Fett. Nebenbei erhielten die Kühe sehr wenig Heu und Stroh. Ganz auffällig war, daß auch bei längerem Weidegang die so gänzlich abweichende Zusammensetzung der Butter zwar sich merklich besserte, aber doch kein völlig normales Bild zeigte. Nach 5 Wochen Grünfütterung gab Butter aus der Milch von den gleichen Kühen folgende Konstanten: Refraktion + 3,7, Reichert-Meißl-Zahl 22,2, Polenske-Zahl 1,2, Verseifungszahl 212,4, mittleres Molekulargewicht 267,0, Jodzahl 46,3, Schmelzpunkt 36°, Erstarrungspunkt 22,6°. Die Kühe waren dabei völlig gesund und nirgends fanden sich Anhaltspunkte, um dies seltsame Verhalten der Butter aufzuklären.

*Über abnorme Butteranalysen* berichtete O. v. Spindler<sup>4</sup>. Butter, welche in Genf zu Markte kam und zum größten Teile aus Savoyen stammte, besaß Reichert-Meißsche Zahlen zwischen 25,0 und 26,7, Refraktionswerte bei 40° zwischen 43,5 und 46,1 und spezifische Gewichte zwischen 0,8664 und 0,87. Die Unregelmäßigkeiten waren eine Folge der Qualität des Futters im Sommer 1904, wo nach einer Trockenperiode die Regentage des Septembers ein plötzliches Wiederaufleben im Futterwachstum verursachten.

1. Bréda 1905; Rev. génér. du Lait 1905, 521.

Unters.-Amtes Chemnitz 1904, 14.

Genußm. 1905, II, 535.

2. Ber. d. chem.

3. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u.

4. Chem.-Ztg. 1905, 78.

*Über Butteruntersuchungen;* von L. Hoton<sup>1</sup>. Verf. hat in etwa 250 reinen und ebensovielen gefälschten Butterproben die Crismer- und Valenta-Zahl (kritische Lösungstemperatur in Alkohol bzw. Eisessig) bestimmt. Butter, bei der die Valenta-Zahl unter der Crismer-Zahl liegt, ist als rein anzusehen. Die verfälschten Butterproben zeigten durchweg für die Valenta-Zahl um 2–6° höhere Werte als für die Crismer-Zahl.

*Über Butteruntersuchung;* von H. Schlegel<sup>2</sup>. Bei 13 mit Margarine verfälschten Butterschmalzproben lagen die Verseifungszahlen zwischen 214,8 und 226,8, die Reichert-Meißlschen Zahlen zwischen 16,6 und 28,5, die Jodzahlen zwischen 39,2 und 52,4. Bei 5 mit Kokosfett verfälschten Proben lagen diese Zahlen bei 237–245,9, 19,6–22,2 und 21,8–23,6. Bei zwei mit Schweinefett verfälschten Proben war die Verseifungszahl 218,8 und die Reichert-Meißlsche Zahl 21,8 bzw. 22,2. Aus den Untersuchungsergebnissen geht hervor, daß bei der Feststellung einer Verfälschung von Butterschmalz die Jodzahl oft bessere Anhaltspunkte liefern kann, als die Köttstorfersche oder Reichert-Meißlsche Zahl. Ein selbst bei Winterkälte teilweise flüssig gebliebenes Butterschmalz besaß eine Verseifungszahl von 240,9, Reichert-Meißlsche Zahl von 37,3, Refraktometerdifferenz von –0,6.

*Für den Nachweis und die Bestimmung der Borsäure in Butter* empfiehlt M. Monhaupt<sup>3</sup> eine wässrige Extraktion des Fettes im Scheidetrichter oder in einem großen weithalsigen, nach Art einer Spritzflasche eingerichteten Kolben vorzunehmen. Eine größere Menge Fett wird in dem Kolben abgewogen, ein abgemessenes Volumen Wasser zugesetzt und das Ganze bei 50–60° C. kurze Zeit kräftig durchgeschüttelt. Nach der Klärung wird die unter dem Fette stehende milchige Flüssigkeit langsam in ein geeignetes Gefäß abgefüllt, auf die Anfangstemperatur abgekühlt und filtriert oder auch nicht filtriert. Von dieser Flüssigkeit wird eine aliquote Menge nach vorherigem Zusatze von Kalilauge bis zur starken Alkalität verdampft und verascht, die Asche mit heißem Wasser in ein 110 ccm-Kölbchen gespült, zur Marke aufgefüllt und filtriert. 100 ccm dieser Lösung werden dann nach der Methode von Jörgensen titriert. Für die Berechnung muß man den Gehalt der Butter an Wasser, Salz und Milchbestandteilen in Rücksicht ziehen, weil dieser ja in das wässrige Extrakt mit übergeht. Im allgemeinen kann man dafür mit genügender Genauigkeit 15 ccm auf 100 g Fett in Anrechnung bringen. Für Borax gilt die Methode in gleicher Weise. Bei der direkten Veraschung wird übrigens auch das im Kochsalze in Form von Boracit etwa enthaltene Bor mit bestimmt, während das bei der geschil-  
derten Methode wegen der Unlöslichkeit des Boracits in Wasser nicht der Fall ist.

*Über das Verhalten von Margarine und Butter gegenüber den*

1. Rev. génér. du Lait 1905, 398. 2. Ber. d. Untersuchungsanstalt  
Nürnberg 1904, 20. 3. Chem.-Ztg. 1905, 862.

*künstlichen organischen Farbstoffen*; von S. Grimaldi<sup>1</sup>. Während mit Pikrinsäure Margarine und Butter keine merklichen Unterschiede darbieten, werden Eosin und Methylenblau von der Margarine in größerer Menge fixiert als von der Butter; der Farbenunterschied ist in den filtrierten eosinhaltigen mit Soda behandelten Fetten noch bemerkbar, wenn der Butter 10 % Margarine beigemischt sind. Mit Methylenblau behandelte Butter zeigt in der Wärme eine grünliche, in der Kälte eine hellgrüne Färbung, Margarine hingegen in der Wärme eine olivenfarbene, in der Kälte eine gelbe Färbung; eine 10 % Margarine enthaltende Butter zeigt noch eine olivengrüne Farbe. Die Färbung kann mit der kolorimetrischen Methode beurteilt werden oder gewichtsanalytisch durch Oxydation des Schwefels und Bestimmung der Schwefelsäure; aus der gefundenen Farbstoffmenge wird der Margarinegehalt der Butter berechnet.

*Zum Nachweise von künstlichen Farbstoffen in Speisefetten* empfiehlt W. Arnold<sup>2</sup> 5 ccm des geschmolzenen Fettes im Reagensglase mit etwa 2 ccm alkoholischer Salzsäure (1 ccm konz. Salzsäure + 99 ccm Alkohol) über freier Flamme soweit zu erwärmen, daß eine langsame Durchmischung von Fett und salzsäurehaltigem Alkohol erfolgt. Letzterer löst den Farbstoff mit mehr oder weniger stark rosaroter Farbe aus dem Fett heraus und sammelt sich an der Oberfläche der Fettschicht. Die Reaktion ist in dieser Ausführung eine äußerst scharfe und gestattet noch den Nachweis von sehr kleinen Mengen Farbstoff, die in Fetten kaum noch merkliche Färbungen verursachen.

*Ein Butterfälschungsmittel*, welches zur Vermischung mit Butter bestimmt war und darin angeblich nicht nachweisbar sein sollte, hatte nach J. Heckmann und A. Lauffs<sup>3</sup> folgende Beschaffenheit: Brechungsvermögen — 5,2, oder 39,47 bei 40°; Reichert-Meißsche Zahl 6,79; Polenskesche Zahl 10,53; Verseifungszahl 238; Reaktion nach Halphen schwach positiv; Jodzahl 23,49, Borsäure vorhanden. Es handelte sich in der Hauptsache um Kokosfett, dem wahrscheinlich geringe Mengen fetten Öles beigemischt waren.

*Über Konstanten der Kameelbutter* berichtete J. Vamvakas<sup>4</sup>. Eine aus Tripolis stammende Kameelbutter von fester Konsistenz, weißlichgrauer Farbe und eigenartigem Geruch besaß folgende Konstanten: Schmelzpunkt der Butter 38°, der Fettsäuren 47°. 8,6 % flüchtige Fettsäuren, 88,29 % nichtflüchtige Fettsäuren, Verseifungszahl 208,0, Jodzahl 55,1 und Refraktometerzahl 20.

*Über Krebsbutter*; von A. Beythien<sup>5</sup>. Verf. untersuchte 11 Proben Krebsbutter von verschiedenen Fabrikanten und fand, daß alle Proben bis auf zwei künstlich gefärbt waren und daß 7 Proben

1. Atti d. R. Acc. del Fisiocritici in Siena Bd. 213, 1; d. Biochem. Centralbl. 1905, 642. 2. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 239. 3. Ber. d. chem. Unters.-Amtes Elberfeld 1905, 9. 4. Ann. chim. analyt. 1905, 350. 5. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 6.



neben Butter mehr oder weniger fremdes Fett, sei es Margarine oder Rindertalg enthielten.

*Über Analysen von Ziegenbutter* berichtete Hardy<sup>1</sup>. Zwei Proben Ziegenbutter ergaben: Spez. Gew. bei 100° 0,8659 und 0,865, Refraktometerzahl 42, Crismersche Zahl 50 und 52,5, Hehnersche Zahl 87,46 und 87,77, Reichel-Meißlsche Zahl 20,6 und 21,4.

*Butterpulver*, zur Erhöhung des Wassergehaltes und zur Verbesserung des Geschmacks von verdorbener Butter bestimmt, bestand nach A. Röhrig, W. Ludwig und H. Haupt<sup>2</sup> aus 98,5 % Zucker neben Wasser und Vanille.

*Über die Verfahren, um Margarine butterähnlich zu machen*; von P. Pollatschek<sup>3</sup>. Es gibt zwei Gruppen von Verfahren, um Margarine butterähnlich zu machen, die eine Gruppe zielt auf Produkte ab, welche butterähnlichen Geruch und Geschmack besitzen, nach der anderen Gruppe werden Produkte erzeugt, welche beim Braten bräunen und schäumen wie Naturbutter. Verf. zählte die einzelnen Verfahren auf und gab kurze Mitteilungen über die mechanischen Vorrichtungen, welche während der Fabrikation der Margarine eine Ähnlichkeit mit Butter erteilen sollen.

*Einen Fettprüfer, speziell für Margarine und Butter* empfiehlt Kippenberger<sup>4</sup>. Handelt es sich um den Sesamölnachweis in der Margarine, so bietet die Entfernung des in den meisten der Fälle vorhandenen, sich mit Salzsäure rötenden Farbstoffes dadurch besondere Schwierigkeiten, daß die Fettmasse nach dem Schütteln mit Salzsäure immer wieder erstarren muß, ehe man versuchen kann, die Farbstofflösung quantitativ zu entfernen. Der neue Apparat verfolgt daher den Zweck, die Mengen des Untersuchungsmaterials und der zur Untersuchung nötigen Reagentien bequem abmessen und die eventuell nötige Entfernung der wässerigen Flüssigkeit durch den Hahn bewirken zu lassen. Eine Trennung der wässerigen Flüssigkeit von dem geschmolzenen Fett tritt bei der Temperatur des lauwarmen Wassers sehr schnell ein. Der untere Teil des Apparates ist aufgeblasen, so daß er bequem auf den Arbeitstisch oder ins Wasserbad gestellt werden kann. Eine in dem aufgeblasenen Teile angebrachte Öffnung veranlaßt beim Gebrauch im Wasserbade die sofortige Füllung des Raumes mit Wasser, wodurch ein Umfallen des Apparates unmöglich gemacht wird. — Die Apparate werden in drei Formen angefertigt.

*Über ein Unterscheidungsmerkmal der Margarine von der Butter*; von S. Grimaldi<sup>5</sup>. Die Farbe echter Butter bleibt bei der Verseifung mit Natron unverändert, mit Margarine versetzte Butter und Margarine zeigten bei dieser Behandlung eine rötliche bis tiefrote Färbung; dies rührt davon her, daß der Margarine, wahrscheinlich zur Konservierung, Phenolphthalein in dem Verhältnisse von 1 g pro Zentner zugefügt wird.

*Über die Bestimmung des Butterfettes und des Kokosfettes in*

1. Bull. Soc. Chim. Belg. 1905, 18; d. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr- u. Genußm. 1906, I, 166. 2. Ber. d. chem. Unters.-Anst. Leipzig 1904, 42.

3. Chem. Rev. Fett- u. Harzind. 1904, 242 u. 267. 4. Ztschr. f. angew. Chem. 1905, 1024, Abbild. 5. Atti d. R. Accad. d. Fisiocrit. Siena Bd. 218, 1.

der *Margarine*; von A. Kirschner<sup>1</sup>. Eine Methode zur Bestimmung von Butterfett und Kokosfett in der Margarine, welche sich auf der Verschiedenartigkeit der in Wasser löslichen flüchtigen Fettsäuren gründet, hat K. Jensen<sup>2</sup> veröffentlicht. Diese flüchtigen Fettsäuren des Butterfettes bestehen in der Hauptsache aus Buttersäure mit wenig Kapron- und Kaprylsäure, während im Kokosfett die letztere vorherrschend ist und die Buttersäure gänzlich fehlt. Das Silbersalz der Kaprylsäure ist nun fast unlöslich in Wasser, während das der Buttersäure leicht löslich ist. Jensen verfährt in der Weise, daß er 10 ccm des Destillats von der Reichert-Meißl-Zahl abfiltriert und mit starker Silbernitratlösung versetzt. Bei der Anwesenheit von Kokosfett entsteht eine starke milchige Trübung. Zur quantitativen Bestimmung werden 110 ccm, aus 5 g Margarine in bekannter Weise abdestilliert, mit 1 g Silbersulfat versetzt und der gebildete Niederschlag 12 Stunden absitzen gelassen. Die überstehende, von Kaprylsäure fast freie Lösung wird erneut mit 30 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt und abermals destilliert und titriert wie bei der Bestimmung der Reichert-Meißl-Zahl. Dieses Verfahren hat Kirschner in der Weise abgeändert, daß er das erste (Reichert-Meißlsche) Destillat von 5 g der fraglichen Margarine erst neutralisiert, ehe er das Silbersulfat zusetzt, da das kaprylsaure Silber etwas löslich zu sein scheint, selbst bei Gegenwart geringer Mengen freier Säuren. Alsdann destilliert er nach Zugabe von Schwefelsäure das Filtrat der kaprylsauren Silberlösung und titriert die Fettsäuren von 100 ccm Destillat. Bezüglich der Berechnung der Werte für Butter und Kokosfett aus diesen Konstanten sei auf das Original verwiesen.

### Käse.

*Der Einfluß von Raps und anderen grünen Futterpflanzen im Futter der Milchkühe auf die Qualität des Käses*; von U. S. Baer und W. L. Carlyle<sup>3</sup>.

*Über die Wirkung verschiedener Milchsäurefermente auf die Käsebereitung*; von E. v. Freudenreich und J. Thöni<sup>4</sup>. Die Versuche ergaben als praktisch wichtiges Resultat die Möglichkeit, im Käsebetrieb das Naturlab durch Kunstlab und Reinkulturen verschiedener Milchsäurefermente zu ersetzen. Das ist insofern von Bedeutung, als im Naturlab, das sehr bakterienreich ist, häufig Mikroben vorkommen, die eine Blähung, d. i. eine Störung des normalen Reifungsprozesses, verursachen.

*Über die Edamerkäsebereitung*; von F. W. J. Boekhut und J. J. Ott de Vries<sup>5</sup>.

*Technisch-bakteriologische Versuche in der Emmentaler-Käseerei*; von A. Peter<sup>6</sup>.

*Die Reifung des Harzkäses*; von C. H. Eckles und O. Rahn<sup>7</sup>.

1. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 65.
2. Farm. Tidende 1903, 385.
3. Bull. d. Univers. of Wisconsin Ag. Exper. Stat. 1904, No. 115; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 410.
4. Centralbl. f. Bakt. etc. (2) XIV, 34.
5. Ebenda 15, 321; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 618.
6. Ebenda 14, 321; ebenda 619.
7. Ebenda 14, 677 u. 687; ebenda 620.

**Käsereifungsmittel** hat F. Reiß<sup>1</sup> untersucht. *Firmitas*, ein gelbliches, nach altem Käse riechendes Pulver: 11,85 % Wasser, 4,53 % Stickstoff aus altem Käse, 0,18 % Fett, 57,7 % Natriumbikarbonat und 3,55 % Kochsalz. *Käsepräparat* war eine rötliche Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,076 und enthielt in 100 ccm 8,4 % Natriumbikarbonat und 1,91 % Natriumkarbonat. *Maturin* bestand aus gleichen Teilen Natriumbikarbonat und Kochsalz. Bemerkenswert ist, daß angestellte praktische Versuche eine Schnellreifung von Käse bei Verwendung von Alkalien bewiesen.

**Untersuchungen über Sauermilchkäse;** von C. H. Ekles<sup>2</sup>. Verf. bestimmte bei der Untersuchung Gesamtstickstoff, Stickstoff der löslichen stickstoffhaltigen Substanzen, Stickstoff der eigentlichen Zersetzungsprodukte und Ammoniak. Etwa 1 g Käse diente zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs nach Kjeldahl. Sodann wurden 10 g Käse mit Wasser von 40° auf 250 ccm aufgefüllt und nach Zusatz von etwas Formalin unter häufigem Durchschütteln 24 Stunden aufbewahrt. Nach dem Filtrieren wurde in 25 ccm der Stickstoff der löslichen Stickstoffsubstanzen bestimmt. 50 ccm desselben Filtrates wurden mit 30 ccm Schwefelsäure 1 : 4 und 20 ccm Phosphorwolframsäure versetzt und nach 24 Stunden filtriert. 50 ccm des letzteren Filtrates dienten für die Bestimmung des Zersetzungsstickstoffes.

Name des Käses	Trockensubstanz %	Gesamtstickstoff %	Vom Gesamtstickstoff war vorhanden in Form von			Vom löslichen Stickstoff war vorhanden in Form von		
			löslichen Stickstoff- verbindungen %	stickstoff- haltigen Zersetzungs- produkten %	Ammoniak %	stickstoff- haltigen Zersetzungs- produkten %	Ammoniak %	
Mainzer Käse . . . . .	49,47	5,38	92,93	11,71	3,71	12,38	3,92	
Mecklenburger Käse . . . .	45,76	4,87	97,63	16,38	5,62	16,35	5,79	
Berliner Kuhkäse . . . . .	40,32	4,34	92,55	6,77	4,54	7,33	4,91	
Thüringer Stangenkäse . . .	48,36	5,49	96,72	11,48	3,20	11,86	3,31	
Sauermilchkäse aus St. Gallen:								
a. fünf Tage alt . . . . .	31,05	3,55	5,12	1,58	0,08	34,00	1,53	
b. einen Monat alt . . . . .	42,32	4,23	4,30	1,64	0,10	30,20	2,30	
c. drei Monate alt . . . . .	46,21	5,23	7,48	2,14	0,40	28,50	5,35	
d. sechs Monate alt . . . . .	46,49	4,29	36,12	6,52	3,30	18,70	9,12	
Sauermilchkäse aus Appenzell:								
a. Äußeres . . . . .	54,27	4,96	55,04	14,53	3,28	26,41	5,93	
b. Inneres . . . . .	69,20	5,15	74,40	13,42	1,79	18,45	2,41	

**Über die rasche Bestimmung des Fettes im Käse;** von A. Scala<sup>3</sup>. Verf. fand, daß die Gerbersche Methode zur Bestimmung des Fettgehaltes im Käse hinreichend genaue Resultate liefert, man darf jedoch die im Butyrometer enthaltene Mischung

1. Milchwirtsch. Centralbl. 1905, 203. 2. Mol.k.-Ztg., Berlin 1905, 529; d. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, II, 479. 3. Staz. sperim. agrar. Ital. 1905, 1035.

nicht über zwanzig Minuten auf 65° erhitzen, weil sonst die Resultate infolge der Bildung von Amylen zu hoch ausfallen. Bei weichen Käsen, die sich nicht schaben lassen, erhält man leicht größere Differenzen, es genügt aber, wenn man solchen Käse in dünne kleine Scheiben zerschneidet und in weniger als 20 Minuten zur Lösung bringt.

*Über das Rotwerden der Käse;* von Otto Gratz<sup>1</sup>. Auf den Käsen einer ungarischen Käserei beobachtete Verf. nach etwa siebentägigem Lagern ziegelrote, sich stets mehr ausbreitende Flecke, wobei gleichzeitig die Oberfläche der Käse schleimig wurde und stinkenden Geruch annahm. Verf. züchtete aus den Flecken eine Kokkenart, *Micrococcus rubri casei*, welche Gelatine nicht verflüssigt, auf Agar in ziegelroten Belägen wächst und in Milch einen roten Bodensatz erzeugte. Der Pilz ist anaerob, sein Farbstoff in heißem Wasser löslich, nicht aber in Alkohol, Äther, Chloroform u. s. w. und wird durch Säuren und Alkalien nicht verändert. Durch Lüften der Keller und selteneres Abwaschen der Käse konnte diese Krankheit beseitigt werden.

*Über einen schwarzen Käse* berichtete G. Salomone<sup>2</sup>. Verf. beobachtete an einem Edamer Käse schwarze Flecke und Risse, die von Schwefelblei herrührten. Von der Mitte des Käses zur Rinde hin wurden 0,318 bis 0,995 % Bleisulfat gefunden. Wahrscheinlich war der Käse mit Mennige gefärbt, aus der durch Schwefelwasserstoff, der durch Zersetzung der Eiweißsubstanzen entstanden war, sich Schwefelblei gebildet hatte.

*Über Verfärbung im Käse durch Metalle, besonders durch Kupfer;* von M. Siegfeld<sup>3</sup>. Verf. beobachtete, daß Käse, die bei der Herstellung Gelegenheit hatten, Zinn, Eisen oder Kupfer aufzunehmen, sich bei der Reifung zumeist grau, blau oder schwarz verfärbten. Wahrscheinlich ist die Verfärbung auf die Bildung von Schwefelmetallen zurückzuführen.

*Zur Kenntnis der Bestandteile des Emmentaler Käses.* III. Mitteilung. Von E. Winterstein und W. Bissegger<sup>4</sup>.

*Über einen vegetabilischen Käse aus Kamerun;* von W. Busse<sup>5</sup>. Verf. berichtete über »Pembé«, ein käseartiges Produkt, das die Bakwiri auf den Markt bringen. Es wird aus den Samen eines Urwaldbaumes aus der Familie der Moraceen hergestellt und enthält einen Zusatz von Capsicum-pfeffer. Mikroskopisch erwies sich die frische Masse als bestehend aus isolierten oder zu kleinen Gruppen vereinigten, mit Stärke vollgepfropften Parenchymzellen, zwischen denen Reste verzweigter Milchsäureschläuche und zahlreiche Ötropfen sichtbar waren. Bakterien waren in mäßiger Zahl, Hefen oder andere Pilze gar nicht vorhanden. Beim Stehen färbt sich die anfangs schmutzig-weiße Masse an der Luft braun; der Geruch wird sauer. Die Masse wird breiig, ohne zu faulen, und zuletzt völlig geruchlos. Dabei findet eine enorme Bakterienvermehrung statt. Es handelt sich allem Anschein nach um eine gemischte Milchsäuregärung, bei welcher sekundär u. a. auch Essigsäure gebildet wird. Die Milchsäureproduktion ist so stark, daß sie sowohl Buttersäuregärung als auch Fäulnis verhindert.

1. Milchwirtsch. Centralbl. 1905, 9. 2. Giorn. Farm. Chim. 1905, 97.  
3. Molkerei-Ztg., Hildesheim 1904, 705. 4. Zeitschr. physiol. Chem.  
1905, 28. 5. Centralbl. f. Bakt. (2) XIV, No. 15/16.

## Eier.

*Über das Verderben der Eier;* von H. Schlegel<sup>1</sup>. Zur Entscheidung der Frage, ob Eier rasch dem Verderben unterworfen sind, wenn sie mit zerbrochenen Eiern in Berührung kommen, wurden Versuche angestellt, indem frische Eier mit dem Inhalte frischer und fauler Eier, teils mit, teils ohne Zuhilfenahme von Stroh als Packmaterial übergossen und im Brutschrank 8 Tage auf 25° gehalten wurden. Es ergab sich, daß gute Eier sich innerhalb 8 Tagen nicht faulig zersetzen, selbst wenn sie mit einem vollkommen faulig zersetzten Eiinhalt beständig in Berührung sind, dagegen können sie einen fauligen Geruch annehmen.

*Verfahren zur Konservierung von Eiern und dergl.* D. R.-P. 157545, von C. E. Lorne, Upsala. Eier werden zunächst mit einem keimtötend wirkenden Mittel behandelt und hierauf mit einem Überzug versehen, der aus einem Gemisch von Paraffin oder Wachs oder festen Fettsäuren, einem trocknenden Öl, insbesondere Leinöl, und einem flüchtigen Öl, insbesondere Terpentinöl, besteht. Zur Erniedrigung des Schmelzpunktes kann auch noch Fett zugemischt werden. Ein Überzug aus Paraffin allein z. B. ist nicht zweckmäßig, weil dieses sich nicht luftdicht an das Ei anlegt, ziemlich dick in der Schicht ist und deshalb leicht abbröckeln kann u. s. w.

*Verfahren zur Konservierung von Eiern.* D. R.-P. 161819 von Dr. L. Mach und Dr. W. Pauli in Wien. Gereinigte Eier werden in einem evakuierten Raum mit einem in flüssigem Zustande sich befindendem Dichtungsmaterial (Paraffin, Wachs u. s. w.), das geruch- und geschmacklos ist und keinen Nährboden für Bakterien bildet, bei 40–50° imprägniert. Wird das Vakuum aufgehoben, so wird das Dichtungsmaterial durch den Luftdruck in die Poren hineingedrückt<sup>2</sup>.

*Über Chinesisches Enteneigelb* berichtete H. Lührig<sup>3</sup>. Chinesisches Enteneigelb soll auch im Gemisch mit Hühnereigelb in großen Mengen aus Frankreich und Belgien nach Deutschland eingeführt und in der Teigwarenfabrikation verwendet werden. Eine Probe davon, die sich durch leuchtend gelbrote Farbe auszeichnete, enthielt in 100 g: Ätherextrakt 7,18 g, Gesamtposphorsäure 1,285 g, davon I in siedendem Alkohol löslich 0,906, a) direkt in Äther löslich 0,54, b) nach der Ätherextraktion in Alkohol löslich 0,366; II. in siedendem Alkohol unlöslich (Nukleide, unlösliche Phosphate, Glycerinphosphorsäure) 0,379 g.

*Über Ei-Konserven;* von A. Arnost<sup>4</sup>. Verf. berichtete über die Zusammensetzung eines unter dem Namen »Pacific« in den Handel gebrachten *Trockeneiermehl-Präparates aus Hühnereiern* einer Budapester Firma, von dem nach den Anpreisungen 100 g etwa 160 Eidotter ersetzen sollten. Die Analyse ergab 5,63 % Wasser, 25,60 % Stickstoffsubstanz, 36,87 % Fett, 1,17 % Lecithinphosphorsäure, 16,8 % Zucker, etwa 8 % Stärke, 6,06 % Asche, 4,61 % Kochsalz, sowie das Vorhandensein von Tropaeolin und die Abwesenheit von Konservierungsmitteln. Es bestand das Präparat etwa aus 62,96 % Eidotter-Trockensubstanz, 4,61 % Kochsalz, 16,8 % Zucker, 8 % Weizenmehl und 5,63 % Feuchtigkeit und geringen Mengen Tropaeolin.

Über einige *Ei-Präparate* berichteten K. Farnsteiner, K. Lendrich, P. Buttenberg, A. Kickton und M. Klassert<sup>5</sup>. *Clarks Eierpulver-Extrakt (Concentrated Egg Powder)* bestand aus einem Gemisch von

1. Ber. d. Unters.-Amtes Nürnberg 1904, 9. 2. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 742. 3. Ber. d. chem. Unters.-Amtes Chemnitz 1904, 20. 4. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, II, 686. 5. 5. Ber. ü. d. Nahrungsmittelkontrolle zu Hamburg 1903/4, 38.

Natriumbikarbonat und Stärke, dem durch einen gelben Farbstoff das Aussehen von getrocknetem Eigelb gegeben war. — *Herrmanns Eierkuchen- und Krapfenpulver* war ein Gemisch von Weinstein, Natriumkarbonat, Stärke und gelbem Farbstoff. — *Gluck-Gluck*, das bei früheren Untersuchungen lediglich aus gefärbtem Stärkemehl und Natriumbikarbonat bestand, enthielt mäßige Mengen Stickstoff-Substanzen.

In *Elb-Kaviar* fanden K. Farnsteiner, K. Lendrich, P. Buttenberg, A. Kickton und M. Klassert<sup>1</sup> 49,26 % Wasser, 7,66 % Asche, 23,25 % Stickstoffsubstanz, 12,53 % Fett, 5,54 % Kochsalz, 1,07 % Phosphorsäure und keine Borsäure. Der Kaviar bestand aus grünlich-schwarzen, etwas schmierigen etwa 2,5 mm großen Körnern mit mildem Geruche und pikantem Geschmacke.

## Fette und Öle.

*Über die Zersetzung der Fette;* von O. Rahn<sup>2</sup>.

*Über die Zersetzung der Fette und die Ursache des Ranzigwerdens derselben;* von Max Winkel<sup>3</sup>.

*Verfahren zur Veränderung der Konsistenz von fetten Ölen, Tranen und Harzen.* D. R.-P. 150882 von Dr. S. Akselrod in Oberschönweide<sup>4</sup>. Zur Verwendung als Lacke und Firnisse kann man Ölen, Tranen und Harzen eine höhere Viskosität durch Behandlung mit Aluminiumchlorid erteilen, das einfach in die erwärmte bezw. geschmolzene Masse in bestimmter Menge eingetragen wird. Die erhaltenen Produkte haben niedrigere Jodzahlen als die Ausgangsmaterialien und gleichen den durch Behandlung mit Sauerstoff oder Sikkativ erhaltenen Körpern.

*Über technische Reinigung von Speiseölen;* von G. Benz<sup>5</sup>. Verf. empfiehlt zur Vermeidung von Trübungen in Speiseölen, welche auf das Ausscheiden von Pflanzenstoffen, Pektinstoffen und Eiweißsubstanzen, zum Teil mit stearinartigen Fettausscheidungen untermengt, zurückzuführen sind, die Öle ein oder mehrere Tage einer Temperatur von  $-4^{\circ}$  auszusetzen. Dadurch werden alle fällbaren Substanzen ausgeschieden. Ein ähnliches Verfahren wurde von C. Niegemann<sup>6</sup> zum Patent angemeldet, es unterscheidet sich jedoch von dem vorhergehenden dadurch, daß es einen kontinuierlichen Betrieb ermöglicht, da nach diesem Verfahren eine nur wenige Minuten dauernde Einwirkung der Kälte erforderlich ist, um die unlöslichmachung, bezw. die Abscheidung der Schleimstoffe zu bewirken. Die zur Erzielung dieses Effektes nötige Temperatur läßt sich für jedes Öl vorher feststellen, desgleichen die Temperatur, bei welcher die Filtration vorzunehmen ist. Ebenso werden bei diesem Verfahren lediglich die Schleimstoffe ausgeschieden.

*Über Fettsäure in der Industrie mit gesonderten Fermenten;* von Pio Lami<sup>7</sup>. Verf. ist es gelungen, durch Anwendung des freien Enzyms die Fettsäure zu bewirken. Der Fermentationsprozeß gelingt auf diese Weise vollständig, man hat keinen Materialverlust und man erhält das Glycerin in wässriger Lösung fast rein. Verf. hofft diese Methode weiter zu vervollkommen und sieht darin einen großen Fortschritt in der Seifen-

1. 5. Bericht ü. d. Nahrungsmittelkontrolle zu Hamburg 1903/4, 39.

2. Centralbl. f. Bakt. (2) Bd. XV, H. 2—3.

3. Vortrag, geh. auf

d. intern. Kongr. f. Chem. u. Pharmaz. in Lüttich 1905; Apoth.-Ztg. 1905, 690.

4. Pharm. Centralh. 1905, 676.

5. Seifensiederzeitung 1905,

197. 6. Chem.-Ztg. 1905, 465.

7. Bollet. Chimic. Farmaceut. Fasc.

17, 607.

und Stearinfabrikation. Die Rizinuskuchen, aus denen er das Enzym herstellt, sind von geringem Werte und man kann aus ihnen auf einfachste Weise ohne Kosten und ohne Maschinen das Ferment herstellen. Verf. ist noch mit den Versuchen beschäftigt und wird nach Beendigung derselben ausführlich darüber berichten.

*Neues aus der Praxis des fermentativen Fettspaltungsverfahrens;* von E. Hoyer<sup>1</sup>.

*Der Einfluß des Luftsauerstoffs auf die analytischen Konstanten der fetten Öle;* von H. C. Sherman und M. J. Falk<sup>2</sup>.

*Über den Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die Sauerstoffabsorption der Öle;* von W. Lippert<sup>3</sup>.

*Über die Oxydation der Öle;* von H. R. Procter und W. E. Holmes<sup>4</sup>. Verf. stellten Versuche über die chemischen Veränderungen bei der Oxydation der Öle durch Einblasen von Luft in der Hitze an.

*Zur Entnahme kleinerer Mengen geschmolzenen Fettes* empfiehlt J. Prescher<sup>5</sup> einen besonders konstruierten Glasstab, welcher durch 1- bis 2 maliges Abtropfenlassen die zum Bestimmen der Jod- und Verseifungszahl notwendige Fettmenge zu entnehmen gestattet. Die Stäbe sind durch die Firma Paul Altmann in Berlin N. zu beziehen.

*Über ein einfaches Verfahren zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von festen Fetten und Wachsarten;* von M. Rakusin<sup>6</sup>. Bei festen Fetten und Wachsarten, welche bei Zimmertemperatur nicht flüssig sind, zerschneidet man das zu untersuchende Fett in bohnen große Stücke und läßt diese auf einer Messerspitze vorsichtig in 80–90 %igem Alkohol eintauchen. Letzterer wird in das hierfür empfohlene genau kalibrierte Gefäß vorsichtig aus einer Pipette gegossen, worauf das Gefäß mit der Flüssigkeit genau gewogen wird. Nachdem von dem zu untersuchenden Fette 1–2 g in das Gefäß hineingebracht wurden, wird das Gefäß bei verschlossenem Stopfen nochmals gewogen. Die Differenz beider Gewichte und das genau abgelesene Volumen des festen Fettes ergeben nach ausgeführten Korrekturen das spezifische Gewicht mit einer für die Praxis in den meisten Fällen ausreichenden Genauigkeit. Hierzu bemerkte M. Stern<sup>7</sup>, daß man darauf zu achten hat, daß weder im Innern des Fettes noch außen Luftbläschen vorhanden sind. Man muß daher die einzelnen Stücke zunächst zu einer Kugel zusammenkneten oder besser umschmelzen, wieder erstarren lassen und nach einigen Tagen in Kugelform bringen. Stern bevorzugt die bekannte Schwebemethode mit verdünntem Alkohol.

*Die Bestimmung des Wassergehaltes von Ölen, Fetten, Seifen, Harzen u. s. w.;* von J. Marcusson<sup>8</sup>. Verf. empfiehlt für das von ihm vorgeschlagene Verfahren zur Bestimmung des Wassergehaltes in Ölen u. s. w.<sup>9</sup> an Stelle des Toluols Xylol anzuwenden,

1. Seifensiederzeitung 1905, 509, 530 u. 546; Zeitschr. f. Untera. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, II, 622. 2. Journ. Americ. Chem. Soc. 1906, 306; Zeitschr. f. Untera. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 25. 3. Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 94. 4. Journ. Soc. Chem. Ind. 1905, 1287. 5. Allgem. Chem.-Ztg. 1905, Nr. 51. 6. Chem.-Ztg. 1905, 122 Abbild. 7. Seifensiederzeitung 1905, 214. 8. Mitt. a. d. Kgl. Materialprüfungsamt 1905, 58. 9. Dies. Bericht 1904, 682.

da dieses infolge seines höheren Siedepunktes das Wasser aus schwer zu entwässernden Proben glatter als Toluol austreibt. Die anzuwendende Materialmenge ist so zu bemessen, daß nicht mehr als 5—10 ccm übergehendes Wasser erhalten werden.

*Über Jodzählbestimmungen;* von Deiter<sup>1</sup>. Verf. bestätigte die günstigen Urteile von Jungclaßen<sup>2</sup> über die Brauchbarkeit der Jodmonobromidlösung von Hanuß zur Bestimmung der Jodzahl. Er stellte die Jodmonobromidlösung in Eisessig nicht in einer Reibschale dar, sondern schüttete das Jodmonobromid in den Eisessig und ließ unter öfterem Umschütteln bis zur Lösung stehen, die in etwa 24 Stunden erfolgte. Von den besonderen Vorzügen der Jodbromlösung ist in erster Linie ihre große Haltbarkeit hervorzuheben. Der Gehalt an aktivem Jod nimmt nur sehr langsam ab, wie durch Versuche gezeigt wird. Infolge der größeren Haltbarkeit der Lösung ist daher bei Bestimmungen, welche innerhalb eines Zeitraumes von 3 Tagen vorgenommen werden, nur ein blinder Versuch notwendig im Gegensatze zu der Lösung nach der Vorschrift der »Vereinbarungen«, bei welcher die Feststellung des Titors der Jodlösung bei längerer als zweistündiger Einwirkungsdauer sowohl beim Beginn des Versuches, als auch am Ende der Einwirkung nach 18 bzw. 2 Stunden zu erfolgen hat. Einen weiteren Vorzug besitzt die Jodmonobromidlösung darin, daß bei ihrer Anwendung, abgesehen vom Lebertran, die Jodaddition in 10 bzw. 15 Minuten beendet ist, so daß sich innerhalb kurzer Zeit die Feststellung einer ganzen Reihe von Jodzahlen ermöglichen läßt. Beim Lebertran wird das Maximum der Jodaddition erst nach 8 Stunden erreicht, worauf auch schon Jungclaßen (l. c.) hingewiesen hat. So betrug die Jodzahl eines Lebertrans

nach 15 Minuten . . . .	142,61	
„ 30 „ . . . .	144,43	
„ 120 „ . . . .	150,08	149,16
„ 8 Stunden . . . .	151,26	151,50
„ 18 „ . . . .	152,17	151,60.

*Über die Bromaufnahme der fetten Öle. Neue Methode zur Bestimmung der Bromzahl;* von F. Telle<sup>3</sup>. Nach dem angegebenen Verfahren erhält man vollständige Addition des Broms an ungesättigte Verbindungen ohne Substitution. Verwendet wird naszierendes Brom, das aus einer sauren Lösung von Kaliumbromid durch titrierte Lösung von Natriumhypochlorit freigemacht wird. Die Fette werden in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff gelöst, mit der Bromkaliumlösung versetzt, dann mit Säure und schließlich unter ständigem Schütteln mit einem abgemessenen Volum der Hypochloritlösung. Nach etwa 20 Minuten langem Stehen im Dunkeln kann dann das überschüssige Brom titriert werden. Die so ermittelten Bromzahlen für einige zu Nahrungs- und Arzneizwecken benutzten Fette sind:

1. Apoth.-Ztg. 1905, 409. 2. Dies. Bericht 1901, 502.  
3. Journ. d. Pharm. et de Chim. 6, Bd. 21, 111 u. 183.



Süßes Mandelöl . . . . .	69,87—74,37
Arachisöl (Gambia, I. Preßg.) . . . .	53,24
Baumwollöl . . . . .	64,52
Eieröl . . . . .	76,28—78,69
Olivöl . . . . .	51,20—52,24—54,00
Sesamöl . . . . .	66,00—66,70
Schweineschmalz . . . . .	35,52—38,30—40,30
Butter aus { Reims . . . . .	24,38
{ Aisne . . . . .	23,23
{ Ardennen . . . . .	25,32
Kokosbutter (Vegetalin) . . . . .	5,13
Oleomargarin . . . . .	28,96
Rizinusöl (kalt extrahiert) . . . . .	52,24
Lebertran { bernsteinfarbig . . . . .	88,44
{ braun . . . . .	83,10
Kakaobutter . . . . .	23,69

*Über den Entflammungspunkt einiger Pflanzenöle;* von M. Rakusin<sup>1</sup>. Aus praktischen Rücksichten schlägt Verf. vor, die üblichen Prüfungsmethoden der Mineralöle wegen der außerordentlichen Leichtigkeit ihrer Ausführung auf die Fette des Pflanzen- und Tierreiches auszudehnen. Von diesen Methoden kommen zu allererst die Bestimmung des spezifischen Gewichtes und der Viskosität in Betracht, sodann aber auch die des Entflammungspunktes, der für die Schmierfähigkeit eines Öles von größter Bedeutung ist. Das Verdienst, die Bestimmung des Entflammungspunktes der Pflanzenöle angeregt zu haben, gebührt Kryloff. Er hat vorläufig folgende Entflammungspunkte bestimmt:

Name der Öle	Spez. Gew.	Entflammungspunkt in Graden C.
1. Kokosöl . . . . .	0,924	200
2. Leinöl . . . . .	0,930—0,935	205—225
3. Rapsöl . . . . .	0,915	215
4. Hederichöl . . . . .	0,914	225
5. Baumöl (Gallipoli) . . . . .	0,914—0,919	235—240
6. Olivenöl . . . . .	0,916	240
7. Sesamöl . . . . .	0,923—0,924	240
8. Mohnöl . . . . .	0,924—0,935	250
9. Hanföl . . . . .	0,925—0,930	250—265
10. Rizinusöl . . . . .	0,968	255—270

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, daß der Entflammungspunkt der gebräuchlichsten Pflanzenöle oberhalb 200° C. liegt, jeder Zusatz von Mineralölen würde den Entflammungspunkt bedeutend herabdrücken. Bei dem fast farblosen Rizinusöl ist der hohe Entflammungspunkt so charakteristisch, daß alle anderen langwierigen Prüfungsmethoden gar nicht mehr in Betracht kommen, weil kein Mineralöl von derselben Farbe einen so hohen Entflammungspunkt besitzt. Prüft man noch das Öl auf das spezifische Gewicht, die Viskosität oder das optische Drehungsvermögen (+ 8,4 Saccharimetergrade), so wird jeder Zweifel beseitigt.

*Über die Anwendung von Mineralöl zur Bestimmung des Erhitzungsgrades von Ölen;* von F. Suzzi<sup>2</sup>.

1. Chem.-Ztg. 1905, 690. 2. Boll. Chim. Farm. 1905, 301; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, II, 360.

*Untersuchungen auf dem Gebiete der Fettkörper;* von K. W. Charitschkow<sup>1</sup>. Nach Verf.s Untersuchungen lassen sich Fettsäuren in Acetonlösung durch 50%ig. Alkohol fraktionieren und so z. B. ein Gemisch von Stearinsäure und Palmitinsäure in seine Bestandteile zerlegen. Zum Gelingen des Versuches der fraktionierten Fällung einer Substanz muß die in der Lösung nach Zusatz einer gleichen Menge des Fällungsmittels zurückbleibende Menge Substanz minimal sein. Beim Erfüllen dieser Bedingungen, d. h. wenn die Menge des Fällungsmittels vermindert wird, kann man den gelösten Körper in mehrere Fraktionen teilen.

*Über die Halphensche Reaktion;* von K. P. Kardaschew<sup>2</sup>. Verf. stellte die Halphensche Reaktion auf Baumwollsamönl mit 41 verschiedenen Pflanzenölen, außerdem mit reiner Kuhbutter, Rinder-, Hammel- und Schweinefett und endlich mit einigen Sorten Lebertran an. In keinem Falle fiel die Reaktion positiv aus. Trotz der Angaben in der Literatur, daß Kapok- und Baobaböl ebenfalls die Halphensche Reaktion geben, hält Verf. dieselbe zum Nachweis einer Beimischung von Baumwollöl zu anderen Ölen und Fetten für entschieden brauchbar. Weiter ergaben die Versuche des Verf.s folgendes: Die Empfindlichkeit der Reaktion ist sehr groß. Mittels derselben läßt sich eine Falsifikation auch da noch nachweisen, wo alle übrigen Mittel (sp. Gew., Jodzähl, Oleorefraktometer) versagen, wofern nur die Erwärmung im Wasserbade genügend lange (3—4 Stunden) erfolgt. Frisch bereitetes Baumwollöl gibt die Reaktion schneller und intensiver als altes, mehr oder weniger stark sauer reagierendes. Entfärbung des Baumwollöles mittels Tierkohle beeinträchtigt die Reaktion nicht. Durch längeres Erhitzen auf 150°, sowie durch 10 Minuten langes Erhitzen auf 200—225° verliert das Baumwollöl die Fähigkeit, die Halphensche Reaktion zu geben, wobei im ersteren Falle dasselbe auch seine physikalischen Eigenschaften ändert. Das Fehlen der Halphenschen Reaktion spricht also nicht mit absoluter Sicherheit für die Abwesenheit des Baumwollöles, da dasselbe nach vorherigem Erhitzen, d. h. nachdem es seine Fähigkeit, die Halphensche Reaktion zu geben, eingebüßt hat, dem Untersuchungsobjekt beige-mischt sein kann.

*Öle, welche die für Baumwollsamönl charakteristischen Reaktionen geben.* E. Milliau<sup>3</sup> bemerkte, daß das Baumwollsamönl zu den am häufigsten anzutreffenden Verfälschungsmitteln des Olivenöls zu zählen sei, und daß es noch zwei andere fette Öle gibt, denen die Reaktionen des Baumwollsamöls in noch stärkerem Maße eigentümlich sind, nämlich das Kapok- und das Baobaböl. Ersteres bildet neuerdings einen Handelsartikel, während letzteres keinerlei ausgedehnte Verwendung findet. Die Intensität, mit wel-

1. Seifensieder-Ztg. 1905, 322, 342, 361, 402 u. 418; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, II. 360.

städt. Ges.-Amtes 1095.

Centralh. 1905, 598.

3. Rev. intern. des falsific. 1904, 145; d. Pharm.

cher das Kapoköl die Becchische und Halphensche Reaktion gibt, ist so stark, daß Olivenöl, welches in Fässer gefüllt wurde, die früher Kapoköl enthielten, leicht als mit Baumwollsamölen verfälscht betrachtet werden könnte. Zur Unterscheidung kann man sich der gut ausgewaschenen freien Fettsäuren der Öle bedienen. Während die Baumwollsamölfettsäuren nur beim Erwärmen Silberlösung reduzieren, tun Kapok- und Baobaböl dies auch in der Kälte. 0,1 % Kapokfettsäure zu Olivenölsäure gemischt, geben in 20 Minuten noch eine Reduktion der Silbernitratlösung in der Kälte, die ebenso stark ist, wie die der reinen Baumwollsamenfettöle, während 10–20 % Baumwollsamenfettsäure zur Olivensäure gemischt in der gleichen Zeit keine Reaktion mehr geben.

*Sesamöl-Nachweis bei Gegenwart von Farbstoffen, welche Salzsäure röten.* Fendler<sup>1</sup> beleuchtete die Unzuträglichkeiten, welche die Anwendung der Baudouinschen Reaktion bei Gegenwart salzsäurerötender Farbstoffe mit sich bringt. Nach Verf. ist es unmöglich, in einem Fette, das einen salzsäurerötenden Farbstoff und 10 % Sesamöl enthält, letzteres nach dem Entfernen des ersteren durch Ausschütteln mit Salzsäure mittels der Baudouinschen Reaktion nachzuweisen. Verf. empfiehlt, in zweifelhaften Fällen stets die Soltsiensche Reaktion heranzuziehen; die Erfahrung muß jedoch erst lehren, ob alle in Betracht kommenden salzsäurerötenden Farbstoffe durch Zinnchlorür entfärbt werden. Er verlangt, daß bei einer Revision des Margarinegesetzes entweder die latente Färbung mit Sesamöl fällt oder daß die Färbung mit salzsäurerötenden Farbstoffen verboten wird.

*Über die oxydierende Wirkung des unreinen (superoxydhaltigen) Äthers und den Einfluß desselben bei der Durchführung der Kreisschen Reaktion;* von H. Ditz<sup>2</sup>.

*Den Borsäurenachweis in Fett* kann man nach K. Farnsteiner, K. Lendrich, P. Buttenberg, A. Kickton und M. Klassert<sup>3</sup> ohne Veraschen sicher in der Weise ausführen, daß man etwa 50 g geschmolzenes Fett mit 30 ccm 2 % iger Sodalösung durchschüttelt, 20 ccm gesättigter Kochsalzlösung hinzufügt und alsdann 20 ccm der in der Wärme vom Fett getrennten und filtrierten wässrigen Lösung nach dem Ansäuern mit 2 ccm 25 % iger Salzsäure mit Kurkuminpapier prüft.

*Zum Nachweise fremder Farbstoffe in Fetten;* von H. Sprinkmeyer und H. Wagner<sup>4</sup>. Eine sichere Methode zum Nachweise von Farbstoffen in Fetten ist folgende: 10 ccm geschmolzenes Fett werden in einem kleinen Schütteltrichter in 10 ccm Petroläther gelöst und nach Zusatz von 15 ccm Eisessig kräftig durchgeschüttelt. Ein Farbstoffzusatz ist dann an der Gelb- oder Rosafärbung des sich als untere Schicht absetzenden Eisessigs erkennbar. Bei Anwesenheit nur geringer Farbstoffmengen empfiehlt es sich, die

1. Chem. Rev. über die Fett- u. Harzind. 1905, XII, 10. 2. Chem.-Ztg. 1906, 705. 3. 5. Ber. über die Nahrungsmittelkontrolle in Hamburg 1908/4, 83. 4. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 596.

Eisessigfarbstofflösung in eine Porzellanschale zu bringen und sie auf dem Wasserbade einzunengen. Verff. haben die Brauchbarkeit dieses Verfahrens sowohl bei gefärbter Butter und Margarine, als auch bei Fetten (Talg, Oleomargarine, Schmalz), die mit den gebräuchlichsten Farbstoffen, wie Orleans, Curcuma, Safran, Anilin- und Alizarin gelb, Tropäolin, Pikrinsäure, der Butterfarbe des Handels u. s. w. versetzt waren, erprobt. Stets ließ sich die Gegenwart des fremden Farbstoffes auf diesem Wege leicht erkennen; einige Farben, wie Alizarin- und Anilingelb, sowie Tropäolin geben dem Eisessig eine Rosafärbung.

*Über den Nachweis fremder Farbstoffe in Fetten;* von G. Fendler<sup>1</sup>. Verf. hat das Verfahren von Sprinkmeyer und Wagner zum Nachweise von Farbstoffen in Fetten (s. oben) nachgeprüft und gefunden, daß bei Verwendung von Eisessig keine brauchbaren Resultate erhalten werden, wohl aber bei Verwendung von 91–98%iger Essigsäure. Nicht angängig ist es, eine event. schwache künstliche Färbung durch Einengen des Eisessigs feststellen zu wollen, da der Eisessig stets etwas Fett in Lösung hält. Weiter hat Verf. auch das von J. Vandriken beobachtete Verhalten einzelner Fette gegen salpetrige Säure nachgeprüft. Verf. empfiehlt ein Stückchen Kaliumnitrit mit Äther zu übergießen, etwas verdünnte Schwefelsäure hinzuzufügen und nach 1 Minute 1 Vol. geschmolzenes Fett mit 2 Vol. des klar abgegossenen Äthers zu mischen. Auch das Lösungsvermögen von Natriumsalicylat hat Verf. zum Farbstoffnachweis herangezogen. 5 ccm Fett wurden in 10 ccm Toluol gelöst und mit 5 ccm Natriumsalicylatlösung 1 Minute kräftig geschüttelt und alsdann das Reagensglas in ein siedendes Wasserbad gestellt, wobei die wässrige Flüssigkeit sich schnell absetzte. Auch diese Methode hatte keinen sicheren Erfolg. In einer Tabelle gab Verf. eine Übersicht über die gebräuchlichsten Färbemittel und ihr analytisches Verhalten.

*Über den Nachweis fremder Farbstoffe in den Fetten;* von Fritsche<sup>2</sup>. Verf. stimmte den Ausführungen Fendlers<sup>3</sup>, bei der Prüfung der Fette auf Farbstoffe nach der amtlichen »Anweisung für die chemische Untersuchung von Fleisch und Fetten« sei der Ausdruck »deutlich gelb« für die erkaltete alkoholische Lösung kein bestimmter, zu. Die Beurteilung der Anwesenheit fremden Farbstoffes in Fetten, Premier jus etc. bereite aber bei Befolgung der amtlichen Alkoholmethode demjenigen keine Schwierigkeiten, welcher viele Proben auf Farbstoffe prüfe, denn Zweifel-Waren seien selten ganz gleichmäßig gefärbt.

*Beiträge zur Kenntnis einiger ausländischer Fette und Öle;* von Schröder<sup>4</sup>. Bei seiner Untersuchung benutzte Verf. für die Titration (Verseifungszahl) statt Phenolphthalein das Alkaliblau 6 B. Die Jodzahlen wurden nach der von Panchaud abgeänderten Methode, die flüchtigen Fettsäuren nach der Reichert-Wollny-

1. Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1905, 207 u. 287.

2. Ebenda 266.

3. Ebenda 207 u. 287.

4. Arch. d. Pharm. 1905, 628.

schen Methode und die wasserunlöslichen Fettsäuren nach der ursprünglichen Hehnerschen Methode bestimmt. Die Trennung der Fettsäuren wurde nach den Verfahren von Farnsteiner und Heintz bewirkt, da die von Ferrié angegebene Trennung mit Hilfe der Lithiumsalze versagte. Die untersuchten Fette und die dabei erhaltenen Konstanten (Kennzahlen) sind in folgender Tabelle wiedergegeben:

Stammpflanze und Pflanzenteil	Vereifungszahl	Jodzahl	Reichert-Meißelsche Zahl	Hehnersche Zahl	Säurezahl I	Säurezahl II	Acetylzahl	Glycerin	Unverseifbares
Lepidadenia Wightiana-Samen (Tangkalfett) . . . . .	268	2,28	1,47	76	3,85	8,82	—	13,03	1,44
Strychnos Nux vomica-Samen . . . . .	160	64,2	1,70	95	27,4	69,2	42,23	8,67	16,93
Hevea Brasilianis-Samen . . . . .	198	117— 127	—	96	57,4	—	27,9	9,49	0,71
Polygala Senega-Wurzel . . . . .	194	82	6,43	86	37,9	—	44,46	8,3	12,79

Die qualitative Untersuchung der Fette ergab folgende Resultate: Die Fettsäuren des Öles von *Lepidadenia Wightiana* bestehen aus Laurinsäure vom Schmp. 43,3° und Ölsäure. Im Fett von *Strychnos Nux vomica* wurde Strychnin und Brucin, dagegen keine Igasursäure gefunden, ferner Buttersäure, Kaprinsäure, Ölsäure, Arachinsäure und Palmitinsäure. Das Öl von *Hevea Brasilianis* enthielt eine höhere, ungesättigte Säure als Ölsäure, ferner Stearin- und Palmitinsäure. Endlich wurden im Öl von *Polygala Senega* Salicylsäure, Baldriansäure, Essigsäure, Ölsäure und Palmitinsäure nachgewiesen.

Über die Zusammensetzung einiger fester Pflanzenfette; von J. Klimont<sup>1</sup>. Verf. stellte erneute Untersuchungen über die Zusammensetzung des *Kakaoöles*, des *chinesischen Talges* und des *Borneotalges* an. Aus dem Kakaofett erhielt Verf. durch wiederholte fraktionierte Kristallisation aus Aceton und Aceton mit Chloroform Oleodistearinsäureglyzerid vom Schmp. 44° und Oleodipalmitinsäureglyzerid, Schmp. 38°. Aus Borneotalg wurde ebenfalls Oleodipalmitinsäureglyzerid erhalten, während es bei dem aus *Oleum Stillingiae* erhaltenen Präparate nicht gelang, den Schmelzpunkt über 37° zu treiben; eine aus diesem Öl gewonnene Substanz, welche bei 44° schmolz, ist wahrscheinlich Oleodistearinsäureglyzerid.

Über einige Untersuchungsmethoden, die in der Industrie der

1. Monatsh. f. Chem. 1905, 563.

*Baumwollsaamenpressung und des Baumwollsaamenöles Verwendung finden<sup>1</sup>.*

*Über den Ölgehalt der in Mittelasien kultivierten Baumwollsaamen verschiedener Herkunft;* von D. Tschernewsky<sup>2</sup>. Zur Untersuchung gelangten 5 in Mittelasien gewachsene Proben von Baumwollsaamen, zwei Proben der östlichen Bucharaschen, eine der ägyptischen und zwei der amerikanischen Baumwolle. Der Ölgehalt war folgender: Amerikanischer Baumwollsaamen aus Andischan 23,46%, desgleichen aus Upland 21,19%, ägyptischer 23,35%, Bucharascher Samen Probe I 17,15%, Probe II 17,75%.

*Über eine Farbenreaktion des Kottonöles;* von G. Halphen<sup>3</sup>. Der Ansicht Raikows, wonach es sich bei der Halphenschen Reaktion um eine ungesättigte Säure handelt, welche die Eigenschaft besitzt, Schwefel unter Bildung von Thioaldehyden oder Thioketonen zu fixieren, stellte Verf. folgende Beobachtungen gegenüber: Die Glyzeride des Kottonöles liefern bei der Einwirkung von Brom in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff ein Produkt, welches die rote Farbenreaktion nicht mehr gibt. Wird anderseits ein durch die Halphensche Reaktion rot gefärbtes Öl der gleichen Bromierung unter denselben Versuchsbedingungen unterworfen, so bleibt die rote Färbung bestehen; das Rot erhält höchstens einen Stich ins Braune. Der unverseifbare Anteil des Kottonöles gibt die Halphensche Farbenreaktion nicht; demnach scheint der die Halphensche Reaktion hervorrufende Körper tatsächlich eine ungesättigte Säure zu sein. Daß aber die Raikowsche Hypothese von der Bildung von Thioderivaten weniger begründet ist, ergibt sich daraus, daß beim direkten Erhitzen des Öles mit Schwefel oder beim Erhitzen des Öles mit Schwefel in Gegenwart eines anderen Lösungsmittels, als Schwefelkohlenstoff, z. B. Amylalkohol oder Benzol, die Halphensche Reaktion ausbleibt. Wird das Gemisch von Öl und Reagens mit 1—3 Vol. Wasser versetzt, so tritt selbst bei längerem Erhitzen keine Rotfärbung, sondern eine schwache orangebraune Färbung ein. Wasser allein oder mit Aldehyden gesättigtes Wasser hat dagegen auf die Halphensche Reaktion keinen Einfluß, ebensowenig wird die einmal eingetretene rote Färbung nachträglich durch Wasser beeinflusst. Die Halphensche Reaktion bleibt ebenfalls aus, wenn das Öl für sich oder in Gegenwart eines Lösungsmittels, wie Amylalkohol, oder Schwefelkohlenstoff oder in Gegenwart von Wasser der Einwirkung von Schwefelwasserstoff unterworfen wird.

*Beiträge zur Kenntnis des Baumwollsaamenöles und der Halphenschen Reaktion* brachten Karl Fischer und H. Pevau<sup>4</sup>. Die Ergebnisse ihrer Arbeit lassen sich dahin zusammenfassen, daß es sehr wohl möglich ist, Baumwollsaamenöl, ohne die Natur desselben zu verändern, so zu behandeln — Erhitzen auf 250°, Behandlung mit schwefliger Säure —, daß es gegen die Halphen-

1. Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1905, 171 u. 192; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I. 673. 2. Journ. russk. phys. chim. obscht. 34, 503. 3. Bull. de la Soc. chim. de Paris [3] 33, 106—110.

4. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 81.

sche und Becchische Reaktion vollständig inaktiviert wird. Derartig behandelte Öle können bis zu einem gewissen Prozentsatz Schmalz und anderen Fetten beigemischt werden, ohne daß die gewöhnlich ausgeführten Prüfungen — Refraktion, Jodzahl, Verseifungszahl, Farbenreaktionen — auf eine Verfälschung mit Pflanzenölen hinweisen. Einwandfrei läßt sich eine derartige Verfälschung nur durch die Untersuchung auf Phytosterin nachweisen.

*Adeps Gossypii*, das von G. und R. Fritz in Wien als teilweiser Ersatz für Schweineschmalz in den Handel gebracht wird, stellt nach Aufrecht<sup>1</sup> eine strohgelbe, fast geruchlose, fettartige Masse, die in Alkohol nicht, in Äther, Chloroform, Petroläther und Benzol vollkommen löslich ist und beim Erwärmen zu einer klaren gelblichen, neutral reagierenden Flüssigkeit schmilzt. Das Fett fühlt sich etwas krümelig an, gibt aber, mit anderen Fettarten verrieben, Salben von durchaus gleichmäßiger Beschaffenheit. Die Wasseraufnahme ist nur eine geringe. Beim Aufbewahren scheint es keine Veränderungen zu erleiden. Beim Versachen bleibt ein kaum nennenswerter Rückstand. Es wurden folgende Kennzahlen ermittelt: spez. Gew. bei 15° C. 0,927, Schmelzpunkt 35,5, Erstarrungspunkt 31,0, Verseifungszahl 206,2, Jodzahl 114. Mithin besteht das untersuchte Fett, wie der Name schon sagt, aus den festeren Anteilen des Kotton- oder Baumwollsamensöles, was auch durch die Becchische Probe sich beweisen läßt.

Über das chinesische Bohnenöl machten W. Korentschewski und A. Zimmermann<sup>2</sup> folgende Angaben: In der Umgegend von Charbin gibt es etwa 20 Bohnenarten, die unter der Bezeichnung »Doutsu« teils als Nahrungsmittel für Menschen, teils als Viehfutter, teils zur Ölgewinnung benutzt werden. Dieses Öl stellt ein sehr beliebtes, billiges und nahrhaftes Nahrungsmittel der Chinesen dar. Auch zu Beleuchtungszwecken wird es von ihnen verwendet. Das Öl wird in besonders dazu gebauten Fabriken gewonnen. Die Bohnen werden in einem, von Mauleseln in Bewegung gesetzten Mahlgange zerquetscht und zu Kuchen gepreßt, die zerquetschten Bohnen dann auf Tüchern über Steinplatten bis zur Dampfbildung erwärmt und in eisernen Pressen ausgepreßt. Das anfangs trübe Öl klärt sich bald unter Absetzung eines aus Pflanzenfasern und Sandkörnern bestehenden Bodensatzes. Von 4 untersuchten Proben, deren Farbe dunkelbraun war, wurden folgende Werte erhalten:

(Tabelle s. folgende Seite.)

Durch Tierversuche wurde festgestellt, daß die Bohnen keine schädlich wirkenden Stoffe enthalten, die etwa in das Öl übergehen könnten. Versuche an 3 Soldaten ergaben eine gute Ausnutzung. Es wird gern genossen, ist aber ziemlich schnell dem Ranzigwerden ausgesetzt.

Über das fette Öl der Samen von *Calyphyllum inophyllum*; von G. Fend-

1. Pharm. Ztg. 1905, 10.

2. Chem.-Ztg. 1905, 777.

Geruch, der sich beim Erwärmen verstärkt:	unbedeutend	deutlich erinnert an den Geruch von Baumöl, erinnert an andere eßbare Pflanzenöle	schwach erinnert an den Geruch von Baumöl, erinnert an andere eßbare Pflanzenöle	schwach
Geschmack:				
Wassergehalt . . .	1,80%	0,59%	0,84%	0,13%
Spez. Gew. bei 15° C.	0,9264	0,9287	0,9270	0,9276
Erstarrungspunkt . . .	- 15°	- 14,8°	- 15,8°	- 14,6°
Verseifungszahl . . .	207,9	212,6	208,0	209,8
Ätherzahl . . . . .	206,8	208,9	206,8	207,7
Fettsäuren . . . . .	94,28%	94,02%	93,88%	93,60
Jodzahl . . . . .	114,8	126,0	137,2	130,17
Erstarrungspunkt der Fettsäuren . . .	+ 16,4°	+ 16°	+ 17°	+ 17,3
Schmelzpunkt der Fettsäuren . . . . .	+ 20,5°	+ 20°	+ 21°	+ 21°
Maumené-Probe . . .	104°	102°	116°	104°
Säuregrade . . . . .	1,86°	15,46°	3,92°	3,70°

ler<sup>1</sup>. Die von der Insel Jap stammenden Nüsse waren von kugelförmiger Form, besaßen gelbbraune bis schwarzbraune Farbe und enthielten neben 22,8–31,5% Feuchtigkeit 50,5–55% gelbgrünes, bitter und kratzend schmeckendes Öl, welches einen schwachen, an *Foenum graecum* erinnernden Geruch besaß. Die Konstanten betrugen: Spez. Gewicht 0,9428, Reichert-Meißsche Zahl 0,18, Verseifungszahl 196,0, Jodzahl 92,8, Unverseifbares 0,25%, Refraktometerzahl (bei 50°) 76 und Säurezahl 28,45. Durch Behandeln mit Sodalösung konnte das Öl vom grünen Harz befreit werden. Sowohl das Öl als auch das Harz ist für Frösche giftig, letzteres mehr als ersteres.

**Dika-Fett;** von J. Lewkowitsch<sup>2</sup>. Dika-Fett (*Dika-Butter*, *Dika-Öl*, *Oba-Öl*, *wildes Mango-Öl*) ist das Fett aus den Samen verschiedener an der afrikanischen Westküste vorkommenden Arten von *Irvingia*. Die zerkleinerten Samen enthielten 54,3% Fett. Verf. fand folgende Konstanten: Spez. Gewicht bei 40° 0,914; Schmelzpunkt 38,9°; Erstarrungspunkt 29,4°–27,2°; Verseifungszahl 244,5; Jodzahl 5,2; Reichert-Wollnysche Zahl 0,42; unverseifbare Substanz 0,73%. Die Fettsäuren besaßen das mittlere Molekulargewicht 214 und den Erstarrungspunkt 34,8°. Verf. hält es für wahrscheinlich, daß das Dika-Fett außer Laurin und Myristin auch einige Prozente Olein enthält, während Stearin nicht zugegen ist.

**Die Konstanten von Hiobstränenöl** (*Persimmon Seed Oil*, *des Öles der Samen von Coix lacryma L.*); von Nathaniel J. Lane<sup>3</sup>. Das Öl aus den Samen von *Coix lacryma L.*, deren Früchte unter dem Namen »Hiobstränen« früher als Heilmittel benutzt wurden, gehört zu den »halbtrocknenden« (unbestimmten) Ölen, ist von bräunlicher Farbe und enthält keine Arachinsäure. Es zeigte folgende Konstanten:

(Tabelle s. folgende Seite)

**Ein flüssiger Anteil der Kakaobutter;** von F. Strube<sup>4</sup>. Beim

1. Apoth.-Ztg 1906, 6.  
of Chem. Industry 1906, 390.

2. Analyst 1905, 394.

3. Journ. Soc.

4. Ztschr. f. öf. Chem. 1905, 215.



## Ursprüngliches Öl:

Spez. Gew. bei 15° C. . .	0,92487
Erstarrungspunkt . . .	— 11° C.
Schmelzpunkt . . .	— 6° C.
Expansionskoeffizient . .	0,000649
Verseifungszahl . . .	188,0
Jodzahl nach v. Hübl . .	115,6
"    "    Hanus . . .	114,5
"    "    Wijs . . .	116,8
Reichert-Meißische Zahl .	0,0
Hehnersche Zahl . . .	95,9
Acetylzahl nach Lewko-	
witsch . . . . .	7,15

## Fettsäuren:

Spez. Gew. bei 15° C. . .	0,9033
Schmelzpunkt . . .	23,8° C.
Expansionskoeffizient . .	0,000663
Neutralisationszahl . . .	192,7
Molekular-Gewicht . . .	291,5

## Fette Säuren (9,11 %)

Neutralisationszahl . . .	188,4
Molekular-Gewicht . . .	298,0

## Flüssige Säuren (85,0 bzw. 85,5 %):

Neutralisationszahl . .	196,7
Molekular-Gewicht . .	285,0
Jodzahl nach v. Hübl .	135,2
"    "    Hanus . .	130,4 bzw. 138,0
"    "    Wijs . .	134,6 bzw. 135,5

langsamen Erkalten größerer Blöcke von Kakaobutter der Provenienz »Samana« scheiden sich dann und wann leichtflüssige Fraktionen des Fettes aus, die sich dadurch von gewöhnlicher Kakaobutter unterscheiden, daß sie selbst nach wochenlangem Stehen im Keller nicht erstarren. Die Kakaobutter erregte ferner die Aufmerksamkeit durch die außergewöhnlich hohe Jodzahl, die bei verschiedenen Proben zwischen 53,06 und 58,80 schwankte, während normales Kakaofett Jodzahlen zwischen 34 und 38 aufweist. Desgleichen weicht die Refraktometerzahl 50,45 bei 40° C. von der Normalzahl 46—47,8 beträchtlich ab. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 12° C.; das spezifische Gewicht beträgt bei 17,5° C. 0,906.

Über *Kapocköl* berichtete Th. Wetterstroem<sup>1</sup>. Das Kapocköl ist das fette Öl der Samen eines in Java einheimischen und in Indien häufig angepflanzten 12—18 m hohen Baumes (*Eriodendron anfractuosum*). Es ist von dunkelroter Farbe und hat einen milden, nußartigen Geschmack. Es zeigt die Halphensche Reaktion in stärkerem Maße, wie Baumwollsamensöl. Die Gegenwart von nur 1 % Kapocköl im Olivenöl läßt sich leicht durch die Rotfärbung erkennen, die bei einstündigem Kochen eintritt, wogegen 1 % Baumwollsamensöl dem Olivenöl bei gleicher Behandlung nur eine gelbe Färbung erteilt. Verf. fand folgende Konstanten: Spez. Gewicht 0,9218 bei 15,5°; Verseifungszahl 187,2; Jodzahl 97.

Über *Kokosfett und seine Zubereitungen*; von K. Farnsteiner, K. Lendrich, P. Buttenberg, A. Kickton und M. Klassert<sup>2</sup>.

Über *das Kokosfett, ein Beitrag zur Kenntnis der Fette und Fettsäuren*; von J. J. Reijst<sup>3</sup>.

Zur *Ermittelung fremder Fette und Öle in Kokosbutter* hat

1. Chem.-Ztg. 1905, 29, 747.

2. Bericht über die Nahrungsmittel-

kontrolle zu Hamburg 1908/4, 56.

Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 631.

3. Dissert. E. J. Brill, Leiden 1905;

8. Dissert. E. J. Brill, Leiden 1905;

E. Milliau<sup>1</sup> ein Verfahren in Vorschlag gebracht, welches auf der gleichzeitigen Einwirkung von Phloroglucin und Resorcin in saurer Lösung beruht. Bei Gegenwart von Samenölen entsteht dabei eine johannisbeerrote Färbung. Es ist dabei zu beachten, daß die Versuchstemperatur zwischen 10 und 12° C. liegen soll. Das geschmolzene Öl muß klar und wasserfrei sein. Die zur Verwendung kommende Salpetersäure von 40° Bé. muß frei von nitrosen Dämpfen sein; die Phloroglucin- und Resorcinlösungen sind gesättigte, sie sind frisch zu bereiten und vor Wärme und Laborationsdämpfen zu schützen. Man mischt in einem 15 ccm-Röhrchen 4 ccm Kokosbutter mit 2 ccm einer ätherischen Phloroglucin- und 2 ccm einer Benzol-Resorcinlösung, hängt das Röhrchen einige Augenblicke in 10° kaltes Wasser, gibt 4 ccm Salpetersäure hinzu, gießt die Flüssigkeit in ein 15 mm weites Röhrchen um und schüttelt 5 Sekunden kräftig. Tritt keine Reaktion ein, so wiederholt man in Zwischenräumen das stoßweise Schütteln. Reines Copraöl färbt sich hierbei gar nicht oder höchstens vorübergehend sehr schwach rosa, während die Gegenwart eines Samenöles, wie Arachis, Sesam-, Kotton-, Mohn-, Colza-, Rizinusöl, ebenso diejenige von Talg, Naphtaölen und Harzölen in Mengen von 5% und weniger eine lebhaft johannisbeerrote Färbung hervorruft.

*Welchen Einfluß haben Kältegrade auf Leinöl?*; von L. E. Andés<sup>2</sup>. Verf. stellte fest, daß reines, klares Leinöl hohen Kältegraden ausgesetzt werden kann, ohne in seinen Eigenschaften Änderungen zu erleiden.

*Leinöl und seine Verfälschungen*; von H. J. Lohmann und E. A. Lenk<sup>3</sup>. Verf. wollen Verfälschungen des Leinöles durch Behandeln des Öles mit Silbernitratlösung nachweisen. Sie verfahren folgendermaßen: Zu 5 ccm Leinöl fügt man 5 ccm Silbernitratlösung (0,1 g Silbernitrat, 10 ccm Alkohol, 2 Tropfen Salpetersäure), schüttelt und kocht 5 Minuten im Wasserbade. Reines Leinöl zeigt dann eine hellzitronengelbe Farbe und riecht nach reinem Leinöl. Mischungen mit anderen Ölen sollen sich anders verhalten.

*Zur Beurteilung von Leinöl für die Fabrikation von Lacken, Linoleum u. s. w.*; von C. Niegemann<sup>4</sup>.

*Begutachtung von Leinölfirnis*; von J. Treumann<sup>5</sup>.

Für die Prüfung von Leinölfirnis hat eine vom russischen Marineministerium einberufene Kommission nach Leo v. Schmoelling<sup>6</sup> folgende Vorschriften vorgeschlagen: 1. Äußere Merkmale: a) Farbe. Die zugelassene Farbe kann hell- bis dunkelbraun in verschiedenen Nuancen sein. — b) Durchsichtigkeit. Verlangt wird vollständige Durchsichtigkeit, jedoch kann ein bei der Lieferung durchsichtiger Firnis mit der Zeit eine geringe, sich schwer absetzende Trübung geben, die aus Blei-Manganseifen besteht und auf die Güte des Firnisses ohne Einfluß ist. II. Praktische Proben: a) Der Firnis wird auf eine Glasplatte in dünner Schicht aufgetragen und bei 13—15° R. getrocknet. Ein dunkler Firnis darf nach Verlauf von höchstens 12 Stunden, ein heller nach Verlauf von 20 Stunden nicht kleben, er muß vollständig trocken, glänzend und elastisch sein — b) Die Dauerhaftigkeit wird durch 24stündiges Trocknen bei 100° C. be-

1. Bull. commerc. 1905, No. 7; d. Pharm. Ztg. 1905, 752. 2. Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1905, 79. 3. Oil, Paint and Drugg. Rep. Bd. 67, No. 16; d. Chem. Rev. 1905, 191. 4. Chem.-Ztg. 1905, 898. 5. Ztschr. f. öffentl. Chem. 1905, 451. 6. Chem.-Ztg. 1905, 56.

stimmt. Die ausgetrocknete Schicht darf keine Risse zeigen, sie muß beim Schaben mit dem Messer einen Span geben. — c) Mit Zinkweiß oder chemisch reinem Bleiweiß verriebener Firnis darf dessen weiße Farbe nur sehr wenig verdunkeln. — d) 25 Teile Firnis werden mit 20 Teilen Zinkweiß verrieben und eine grundierte hölzerne Platte damit bestrichen. Die Farbe muß in 8–9 Stunden trocken sein. — e) Eine Beimischung von Tran wird an dem unangenehmen Geruche erkannt, der besonders dann hervortritt, wenn man den Firnis zwischen den Händen reibt oder ihn erwärmt. Mit solchem Firnis bereitete Farben kleben sehr lange nach. III. Chemische Prüfung: a) Bei 15° C. darf das spezifische Gewicht nicht unter 0,941 sein. — b) Die Gegenwart von Mineral-, Harz- und Terpentinöl wird durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge und Kochen am Rückflußkühler ermittelt. Reiner Firnis ergibt beim Verdünnen mit 2–3 Teilen Wasser eine vollständig klare Lösung. Auch mittels des Polarimeters können harzige Substanzen gefunden werden. In fraglichen Fällen destilliert man den Firnis mit Wasserdampf und findet im Destillat Benzin, Terpentinöl und andere flüchtige Stoffe. — Das Vorhandensein von größeren Mengen Kolophonium kann nicht für nützlich erachtet werden; geringe Mengen Kolophonium können jedoch zugelassen werden, da viele Firnisse mit Harzseifen bereitet werden. Da es kein sicheres Verfahren gibt, kleine Mengen Kolophonium im Firnis nachzuweisen, so muß man sich mit Bestimmung der Säurezahl, die nicht höher als 8 sein darf, begnügen. Zur Bestimmung der Säurezahl werden 10 g Substanz in 50 ccm neutralisiertem Alkohol unter Erwärmen gelöst und mit  $\frac{1}{10}$ N-alkoholischer Kalilauge (Phenolphthalein als Indikator) titriert. — d) Nach Verbrennen des Firnisses und Glühens der Asche darf das Gewicht der letzteren 0,75% nicht übersteigen.

*Die Jodzahl von Maripafett*; von W. P. H. van der Driessen-Mareuw<sup>1</sup>. Das Fett stammt von *Pulma Maripa* in Westindien und wird durch Auspressen oder Auskochen der Früchte gewonnen. Ersteres ist farblos und von besserer Qualität als das letztere hellgelbe, der Geschmack ist milde, der Geruch angenehm. Nach einer früheren Untersuchung<sup>2</sup> ist das spez. Gew. bei 100° 0,8686 (Wasser von 15,5° = 1), das der Fettsäuren 0,823, der Schmelzpunkt des Fettes 26,5–27°, der Erstarrungspunkt 25–24° während die Fettsäuren bei 27,5–28,5° schmolzen und bei 25° erstarrten. Die Säurezahl war 31,095, die Verseifungszahl 270,5, die Esterzahl 4,45. Die Jodzahl bestimmte Verf. beim Maripafett zu 17,35, bei den Fettsäuren zu 12,15.

*Das Öl der Melonenkerne* wird nach A. Lidow<sup>3</sup> in den südrussischen Gouvernements zu Speisen verwendet. Durch Extraktion im Soxhlet-Apparat wurden aus den Kernen 29,38% Öl erhalten. Das spez. Gew. desselben war 0,9276 bei 15° C., die Viskosität bei 70° C. 8,9, die Säurezahl 1,37, Verseifungszahl 190,5, Gehalt an unlöslichen Fettsäuren 95,3%, Jodzahl 133,3, Jodzahl der Fettsäuren 128, Acetylzahl 38,7, Reichert-Meißsche Zahl 1,66. Der Glyceringehalt wurde zu 10,34% ermittelt. Der Gehalt an Oxyssäuren ist groß. Aus dem ungleichen Verhalten der Fettsäuren beim Verseifen kann auf eine komplizierte Fettsäure, analog der Polyricinoleinsäure, oder auf eine Verbindung der Ricinoleinsäure mit anderen organischen Säuren geschlossen werden.

*Über das Fett der Menschenhaare*; von R. Meyer<sup>4</sup>. Das mit Benzol extrahierte Menschenhaar gab ca. 2%, bräunliches, trübes Öl, das bei 27° klar wurde. Es wurden folgende Konstanten bestimmt: Spezifisches Gewicht (16°) 0,9086, Refrakt. ion<sub>D</sub>28° 1,47009, Reichert-Meißsche Zahl 2,3, Kottorfersche Zahl 200, Jodzahl 67. In der unverseifbaren Substanz war Cholesterin enthalten. Oxyssäuren waren nicht nachweisbar. Die Konstanten der unlöslichen Säuren, deren Schmelzpunkt 35° war, wurden gleichfalls mitgeteilt.

1. Pharm. Weekbl. 1905, No. 46. 2. Dies. Ber. 1900, 87. 3. Chem.-Ztg. 1905, Rep. 294. 4. Ztschr. d. allg. österr. Apoth.-Vereins 1905, 978.

*Die Reaktion nach Baudouin in Mohnöl;* von H. Schlegel<sup>1</sup>. Infolge der Behauptung eines Mohnölfabrikanten, die Reaktion nach Baudouin könne durch Zersetzungsprodukte von Eiweißstoffen hervorgerufen werden, hat Verf. aus Saloniki-, Levantiner- und deutschen Mohnsamen Öl ausgepresst und in ungereinigtem Zustande belassen. Bei der innerhalb eines Zeitraumes von  $\frac{1}{4}$  Jahren zeitweise angestellten Probe nach Baudouin trat nicht die geringste Rotfärbung ein, ein neuer Beweis dafür, daß ein die Baudouinsche Reaktion gebendes Mohnöl mit Sesamöl verfälscht ist.

*Nachweis von Leinöl im Nußöl;* von G. Halphen<sup>2</sup>. Um Leinöl im Nußöl nachzuweisen, mischt man 0,5 ccm des betreffenden Öles in einem Reagensglase mit 10 ccm Äther, setzt 1 ccm einer frisch bereiteten Bromlösung aus 1 Vol. Brom und 2 Vol. Tetrachlorkohlenstoff hinzu, verkorkt die Röhre, kehrt sie zur Erzielung einer gleichmäßigen Mischung einmal um und stellt sie in ein Wasserbad von 25°. Ist Leinöl zugegen, so trübt sich die Mischung in weniger als 2 Minuten, während bei reinem Nußöl eine Trübung erst nach weit längerer Zeit eintritt. Die Gegenwart von Mohnöl ist ohne Einfluß auf die Probe. Eine Trübung trat auf:

bei altem Nußöl erster Pressung . . . . .	nach 7 Minuten
„ „ „ zweiter . . . . .	nach 11 Minuten
„ Nußöl zweiter Pressung + 6% Leinöl . . . . .	sofort
„ Nußöl + 12% Mohnöl . . . . .	nach 9 Minuten
„ Nußöl + 12% Mohnöl + 6% Leinöl . . . . .	nach weniger als 2 Minuten.
„ Nußöl + 20% Mohnöl . . . . .	nach 11 Minuten

Es gelingt also leicht, in Nußöl einen Leinölgehalt von weniger als 5% in einigen Minuten qualitativ nachzuweisen.

*Walnußöl.* In der Umgegend von Lyon, hauptsächlich in der Dauphiné, wird das Pressen von Öl aus Levante- oder Isère-Walnüssen sehr stark betrieben; es wird als Speiseöl benutzt und von vielen dem Olivenöl vorgezogen. Da der Preis des Walnußöles sehr hoch ist, so wird es vielfach verfälscht. Sogenanntes »Nußöl« des Handels wird vielfach durch Aufgießen von Mohnöl auf Walnußkuchen und Erwärmen erhalten. Am schwierigsten sind Lein- und Mohnöl nachzuweisen, doch wird es nach Bellier<sup>3</sup> ermöglicht, auf folgende Weise Verfälschungen aufzufinden. In zwei Reagensgläser werden je 1 com reines Nußöl und zu untersuchendes Öl gegeben, sowie 5 ccm alkoholischer Kalilauge (16:100 ccm). Man erhitzt zum Kochen, bis Lösung erfolgt ist und läßt verschlossen  $\frac{1}{2}$  Stunde bei 70° stehen. Jetzt wird Essigsäure (1 Teil Eisessig und 9 Teile Wasser) hinzugegeben, worauf man die Gläser auf 17–19° abkühlt. Unter diesen Bedingungen gibt das Nußöl erst nach längerer Zeit einen Niederschlag, während Mohn-, Oliven-, Sesam-, Kotton-, Lein- und Rüböl sehr schnell oder sofort einen starken Niederschlag geben, sodaß man manchmal das Glas umkehren kann, ohne daß der Inhalt herausfällt.

*Zur Bestimmung der Maumenéschen Zahl des Olivenöles* empfiehlt M. Tortelli<sup>1</sup> einen Apparat, der besteht aus einem doppelwandigen Gefäß (der Raum zwischen den Doppelwänden wird evakuiert), und einem empfindlichen Thermometer, welches zwei kleine

1. Ber. d. chem. Untersuchungsanstalt Nürnberg 1904, 25. 2. Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 33, 571–72. 3. Oils, Col. and Drysalt., Bd. 17, No. 6; d. Chem. Rev. 1905, 191. 4. Ann. de Pharm. 1905, April; d. Biochem Centralbl. 1905, 501.

Flügel besitzt, um das Öl und die Schwefelsäure gut durchzumischen. 20 ccm Öl werden in das Gefäß gebracht, die Temperatur abgelesen, dann 5 ccm Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,8413 hinzugefügt und die Maximaltemperatur beobachtet. Verf. gibt am Schluß eine Tafel seiner Ergebnisse. Olivenöl steigert mit Schwefelsäure vermischt, die Temperatur um 44°, Sesamöl um 71,3°, Mandelöl um 50,7° u. s. w.

*Kalifornisches Olivenöl; seine Herstellung*; von G. W. Shaw<sup>1</sup>.

*Zur Prüfung des Olivenöles auf extrahierte Öle*, d. h. auf durch Schwefelkohlenstoffextraktion gewonnene Olivenöle empfiehlt Halphen<sup>2</sup> folgende Methode: Man erhitzt 50 ccm des zu prüfenden Öles in offener Schale auf etwa 110° und rührt dann 12 ccm einer etwa 60 %ig. Natronlauge dazu und erhitzt unter Umrühren weiter, bis die Masse sich zusammenballt (etwa 10 Minuten lang). Dann nimmt man vom Feuer und agitiert, bis die Temperatur derselben wieder auf 110° gefallen ist und die Seife sich krümelig zerteilen läßt. Die Seife wird nun mit 200 ccm heißem Wasser gerührt bis zum Erkalten, wodurch man einen Seifenleim mit nur wenig ungelösten Partikelchen erhält. Dieser wird mit 100 ccm gesättigter Natriumsulfatlösung gemischt, bis zum Erkalten gerührt und dann mit 20 ccm Kupfersulfatlösung (1:3) versetzt. Darauf wird filtriert und das Filtrat, wenn es nur gelb gefärbt erscheint, noch mit 0,2 ccm Kupfersulfatlösung versetzt. Nach nochmaligem Filtrieren erhält man nun ein ziemlich klares, grünliches Filtrat. 100 ccm desselben werden mit 5 ccm einer Mischung aus 1 Volumen 1 %ig. Silbernitratlösung und 5 Volumen Eisessig versetzt und langsam bis zum Kochen erhitzt. Nach dem Erkalten übersättigt man mit Ammoniak. Enthielt das geprüfte Öl nun Schwefel oder Schwefelverbindungen, so zeigt die Mischung einen schwarzen oder braunschwarzen Niederschlag.

Authentische Mitteilungen über *Olivenöl/Fälschungen* ergaben sich bei einem Prozeß, der gegen einige Großhändler in Nizza wegen Ölfälschung geführt worden ist. Der eigentliche Sitz der Fälscher ist eine kleine Stadt Salon, zwischen Marseille und Avignon. Nußöl, Sesamöl und Baumwollsaamenöl dienen als Verfälschungsmittel. In Nizza wird ausgiebiger Gebrauch gemacht vom Verschnitt des wirklichen Nizzaöles mit minderwertigen Olivenölen aus Italien, Spanien, Algier und Tunis<sup>3</sup>.

*Über die Zusammensetzung des Pottwaltranes* berichtete G. Fendler<sup>4</sup>.

*Über Eigenschaften und Verwertung von Reisedl*; von C. A. Browne<sup>5</sup>.

*Die Inhaltsstoffe und wirksamen Bestandteile des Rizinusöls* haben H. Finnemore und H. Deane<sup>6</sup> studiert. Als Ergebnis ihrer Arbeiten glauben Verf. die Tatsache hinstellen zu dürfen, daß die abführende Wirkung des Öles den Fettsäuren desselben zukommt. Doch konnte mit Sicherheit noch nicht ermittelt werden, ob die Rizinolsäure absolut rein vorlag und ob sie das einzige purgierende Prinzip des Öles ausmacht. Es hat

1. California Stat. Bul. 153, 33; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 296. 2. Journ. de Pharm. et Chim. 1906, XXII, Nr. 2; d. Pharm. Ztg. 1906, 843. 3. Pharm. Journ. 1905, 1834. 4. Chem.-Ztg. 1905, 555. 5. Seifenfabrikant 1905, 750; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, II, 621. 6. Arb. d. British Pharm. Conference; d. Pharm. Ztg. 1905, 704.

vielmehr den Anschein, als ob daneben noch andere, bisher unbekannte Fettsäuren eine Rolle spielten. Nach dieser Richtung hin sollen die Untersuchungen fortgesetzt werden.

Die optischen Eigenschaften von Rizinusöl und Lebertran hat H. C. Lythgoe<sup>1</sup> studiert und dabei gefunden, daß Rizinusöl, entgegen der Annahme einiger Autoren, nicht inaktiv ist, sondern nach rechts dreht. Die Polarisation nach Ventzke betrug im 200 mm-Rohr bei 20° C. + 23,4 bis + 26,1°, die Refraktometerzahl (im Zeißschen Butyrorefraktometer gemessen) bei 35° 72 (nd 1,4736) und bei 15° 84,5 (nd 1,4809) und das spez. Gewicht 0,959—0,9622. Mit Baumwollsaamen verfälschtes Rizinusöl ergab nach Verf. folgende Zahlen, aus denen zu entnehmen ist, daß eine solche Fälschung mit Hilfe des Polarimeters besonders gut zu erkennen ist:

	Rizinusöl, rein	Rizinusöl + 50 % Baum- wollsaamenöl	Baumwoll- saamenöl, rein
Butyrorefraktometer 20° C. .	81,2	75,0	70,9
Polarisation (° Ventzke) . .	24,1	10,5	—0,4
Spez. Gewicht . . . . .	0,961	0,9378	0,928
Jodzahl . . . . .	85,0	99,4	109,8
Halphensche Reaktion . .	—	rot	rot

Lebertran läßt sich ohne weiteres mit dem Butyrorefraktometer nicht messen, da sich das Farbenband infolge der Dispersion über 5 Skalenteile verbreitet. Dagegen gestattet Natriumlicht eine exaktere Ablesung oder noch bequemer ein Lichtfilter, welches in Form einer flachen, etwa 3 cm breiten, parallelwandigen Flasche voll 10 %ig. Kaliumdichromatlösung angewendet werden kann. Durch diese Lösung nimmt dann das Licht seinen Weg, ehe es zu dem Spiegel gelangt. Abbes Refraktometer bietet diese Schwierigkeiten nicht. Die Refraktometerzahl des Lebertrans betrug nach Lythgoe bei 35° C. 71,4 (nd 1,4732) und bei 15° 83,8 (nd 1,4805). Auch hier geben die Zahlen ein brauchbares Mittel zur Erkennung von Verfälschungen an die Hand.

Über die Verfälschung des Rüböls mit Weinbeerkernöl berichtete G. Tomarchio<sup>2</sup>. Der wesentliche Unterschied der beiden Öle besteht hauptsächlich in der weit höheren Acetylzahl des letzteren (144 gegen 6—7), was einem höheren Gehalte an hydroxylhaltiger Säure entspricht. Die Jodzahl hat hingegen für beide Öle fast denselben Wert. Bei der Bestimmung ist aber zu berücksichtigen, daß das gereinigte Rüböl eine viel höhere Acetylzahl besitzt als das Rohprodukt (nämlich etwa 23). Bei der Bestimmung der Acetylzahl ist die Methode von Benedikt-Ulzer der von Lewkowitsch vorzuziehen.

Für den Schmelzpunkt des *Adeps suillus* nach dem Deutschen Arzneibuche empfiehlt Dieterich<sup>3</sup> eine geringe Erhöhung, da es

1. Pharm. Journ. 1905, Nr. 1885; d. Pharm. Ztg. 1905, 750.

2. Chem.-Ztg. 1905, 715.

3. Helfenb. Annal. 1904.

sich gezeigt hat, daß reine Fette, die im übrigen den Ansprüchen des D. A.-B. genügten, Schmelzpunkte bis zu  $47^{\circ}$  zeigten. Da sämtliche Fette auch sonst von tadelloser Beschaffenheit waren, erscheint es nicht ausgeschlossen, daß die Differenzen im Schmelzpunkte entweder von der Rasse der Schweine oder von der Verschiedenheit in der Art und Weise ihrer Mast herrühren.

*Zur quantitativen Bestimmung geringer Mengen von Paraffin im Schweineschmalz* empfiehlt E. Polenske<sup>1</sup> folgendes auf der Zerstörung (Verkohlung) der unverseifbaren Bestandteile des Schweinefettes durch konzentrierte Schwefelsäure bei  $104-105^{\circ}$ , einer Temperatur, bei der innerhalb einer Stunde flüssiges Paraffin kaum merklich und festes Paraffin besonders bei Gegenwart der hier in Betracht kommenden organischen Stoffe nur wenig von der Säure angegriffen werden, beruhende Verfahren: In einem starkwandigen Gläschen von etwa 15 ccm Inhalt wird der auf dem Boden des Gläschens sich befindende, bei  $100^{\circ}$  getrocknete unverseifbare Bestandteil aus 100 g Schweinefett mit 5 ccm konz. Schwefelsäure übergossen. Hierauf wird das mit einem Glasstopfen und darüber gestülpter Gummikappe gut verschlossene Gläschen eine Stunde lang bis an den Hals in ein Glycerinwasserbad von  $104-105^{\circ}$  gestellt (Glycerin 40, Wasser 60). Während der letzten halben Stunde wird das in ein Tuch eingewickelte Gläschen 2-3 mal geschüttelt. Nach dem Erkalten wird der Inhalt des Gläschens 3 mal mit je 10 ccm leicht siedendem Petroläther je eine Minute lang kräftig ausgeschüttelt. Die in einem Scheidetrichter vereinigten farblosen Petrolätherauszüge werden 3 mal mit je 10 ccm Wasser gewaschen; dem zweiten Waschwasser werden einige Tropfen Chlorbaryumlösung zugesetzt. Alsdann wird der Petroläther durch ein getrocknetes kleines Filter in ein Wäggläschen filtriert und der Rückstand nach dem Verdunsten der Flüssigkeit bei  $100^{\circ}$  getrocknet und gewogen. Derselbe besteht aus Paraffin.

*Beiträge zur Untersuchung von Schweineschmalz und Butter;* von E. Polenske<sup>2</sup>. Die Arbeit enthält zunächst eine Besprechung der in den letzten Jahren für die Untersuchung von Fetten vorgeschlagenen Verfahren. Von den qualitativen Reaktionen auf Baumwollsaamenöl ist diejenige von Halphen die empfindlichste, nach Verf. jedoch nicht beweisend für die An- oder Abwesenheit von Baumwollsaamenöl. Hier gibt die Phytosterin- oder Phytosterinacetatprobe von Börner die besten Anhaltspunkte, für die Verf. einige praktische Winke gab. Durch Fütterungsversuche von Schweinen mit Baumwollsaamenöl konnte Verf. wiederum feststellen, daß selbst bei unnormal großen Ölgaben Phytosterin im Tierfett nicht auftritt, während die übrigen Eigenschaften des Fettes Refraktion, Jodzahl u. s. w. stark beeinflußt werden. In diesen Fällen fiel die Welmannsche Reaktion im Gegensatz zur Halphenschen negativ aus. Der Reaktion von Becchi ist die Probe nach Brullé

1. Arb. a. d. kais. Ges.-Amt 1905, 22, 576.

2. Ebenda 557.

vorzuziehen, nach welcher 12 ccm Fett mit 5 ccm einer 2½ %ig. alkoholischen Silbernitratlösung 15 Sekunden kräftig geschüttelt werden. Beim darauffolgenden Verdampfen des Alkohols durch Einstellen des Glases in ein siedendes Wasserbad tritt innerhalb 10 Minuten eine bräunlich-gelbe oder rotbraune bis braunschwarze Färbung auf. In Bezug auf die Sesamölreaktion besitzt die Solt-siense Probe gegenüber der Baudouinschen nur den Vorzug der Unempfindlichkeit gegen Farbstoffe, letztere ist jedoch schärfer. Am schwierigsten ist der Nachweis des Erdnußöles, da weder die Welmannsche noch die Brullésche Reaktion hier befriedigende Resultate liefern. Letztere kann bei Kokosfett dadurch noch schärfer gemacht werden, daß man nach dem Verdampfen des Alkohols noch 10 Minuten lang im Paraffinbade bei 110° erhitzt.

*Prüfung des Schweinefettes;* von H. Schlegel<sup>1</sup>. Bei der chemischen Untersuchung des Schweinefettes auf Reinheit läßt Verf. die Refraktometer-, Verseifungs- und Jodzahl bestimmen, sowie die Halphensche Reaktion ausführen. Zur Prüfung auf Konservierungsstoff werden nach Verf. 200 g geschmolzenes Fett mit 200 ccm Wasser von 50° in einem Glaskolben von 500 ccm Fassungsraum während 5 Minuten gut durchgeschüttelt. Nach dem Erkalten wird der wässrige Auszug filtriert und in vier gleiche Teile geteilt. Von einem Teile wird nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure ungefähr ein Viertel abdestilliert und von dem Destillat die eine Hälfte mit Fuchsinschwefliger Säure auf Formaldehyd geprüft, die andere auf schweflige Säure durch Überführung in Schwefelsäure mit Jodlösung und Nachweis mit Baryumchlorid. Der zweite Teil der wässrigen Lösung wird abgedampft, Alkalihydroxyde und -Karbonate machen sich durch ihre stark alkalische Reaktion bemerkbar, der spezielle Nachweis wird nach den bekannten analytischen Methoden vorgenommen. Zur Prüfung auf Erdalkalikarbonate muß das mit warmem Wasser ausgeschüttelte Fett noch einmal mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, diese abfiltriert und für sich eingedampft werden. Der dritte Teil der wässrigen Lösung wird durch Zusatz von Natriumkarbonat alkalisch gemacht und ebenfalls abgedampft. Ein Teil des Rückstandes wird mit Hilfe der Kurkuma-Reaktion auf Borsäure, der andere Teil auf Fluor in üblicher Weise geprüft. Der vierte Teil der wässrigen Lösung wird zunächst zur Prüfung auf Salicylsäure mit Äther ausgeschüttelt, alsdann abgedampft und der etwa verbleibende Rückstand durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure auf chlor-saure Salze geprüft.

*Unterscheidung des baumwollsamenoilhaltigen Schweinefettes von Schweineschmalz, das von mit Baumwollsamenehl gefütterten Schweinen stammt;* von A. D. Emmet und H. S. Grindley<sup>2</sup> sowie von L. M. Tolman<sup>3</sup>. Da auch das Fett von Schweinen,

1. Ber. d. chem. Untersuchungsanstalt Nürnberg 1904, 22. 2. Journ. Amer. Chem. Soc. 1905, 263. 3. Ebenda 589.



welche mit reichlichen Mengen Baumwollensamenmehl gefüttert sind, mehr oder weniger stark die Halphensche und die Becchische Reaktion gibt, so eignen sich diese Reaktionen nicht zum Nachweise einer Verfälschung des Schweinefettes mit Baumwollsamennöl. Nach Tolman kann man aber den Nachweis von Phytosterin zur Unterscheidung heranziehen, da das Fett von mit Baumwollsamennehl gefütterten Schweinen kein Phytosterin enthält. Die Phytosterinacetatprobe, genau ausgeführt, gibt also eine sichere Handhabe, um durch Baumwollsamennöl verfälschte Schweinefette von solchen zu unterscheiden, die infolge der Fütterung gewisse Bestandteile des Baumwollsamennöles aufgenommen haben und so die Halphensche Reaktion geben. Tolman fand den Schmelzpunkt des aus letzteren Fetten hergestellten Cholesterinacetates in keinem Falle über  $114^{\circ}\text{C.}$ , gleich dem des reinen Cholesterinacetates.

*Über den Nachweis von Baumwollsamennöl;* von K. Farnsteiner, K. Lendrich, P. Buttenberg, A. Kickton und M. Klassert<sup>1</sup>. Zur einheitlichen Durchführung der Halphenschen Reaktion verwenden Verf. geeignete Wasserbäder, in denen zu gleicher Zeit 8 Reaktionen ausgeführt werden können. Die graduierten Reagensgläser aus Jenaer Glas sind mit kleinen Allihn'schen Kugelkühlern verbunden, die mit einer besonderen Auffangvorrichtung für den abdestillierenden Schwefelkohlenstoff versehen sind. Aus den Ergebnissen vergleichender Untersuchungen geht hervor, daß die Reaktion am Rückflußkühler mit Auffangvorrichtung bei langsamerer und angenehmerer Handhabung in gleich scharfer Weise wie am Steigrohr oder mit aufgesetztem Trichter verläuft.

*Über die quantitative Analyse von Schweineschmalz;* von D. Wesson und N. J. Lane<sup>2</sup>). Verf. probierten die verschiedenen qualitativen und quantitativen Verfahren zur Feststellung von Verfälschungen des Schweineschmalzes mit Baumwollsamennöl, Rindstearin und Talg durch. Zur Bestimmung der freien Säure empfehlen Verf. eine kleine Menge Fett in Salzwasser (15 % Chlornatrium enthaltend) nach Zusatz von Phenolphthalein mit  $\frac{1}{4}$  N-Natronlauge unter zeitweisem Umschütteln zu titrieren. Zur Bestimmung von Rindstearin in Schweineschmalz benutzten Verf. die Ermittlung des Erstarrungspunktes, wodurch es ihnen gelang, 2—3 % Rindstearin im Schweineschmalz noch nachzuweisen.

*Über zwei neue Verfälschungsmethoden des Schweineschmalzes* berichteten A. Olig und J. Tillmanns<sup>3</sup>. Im ersteren Falle handelte es sich um Schweineschmalz, dem zur Verfälschung verdorbener Talg oder verdorbenes Schweineschmalz zugesetzt worden war. Es fiel Verf. n auf, daß die besagten, übrigens völlig geruchlosen Fette, beim Einleiten von Wasserdampf eine trübe wässrige Flüssigkeit ergaben, die selbst durch mehrfache Filtration der er-

1. 5. Ber. über die Nahrungsmittelkontrolle zu Hamburg 1908/4, 52.

2. Journ. Soc. Chem. Ind. 1905, 714; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 680. 3. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 595.

kalteten Flüssigkeit nicht klar wurde. Als Grund wurde die Anwesenheit von Seifen der Fette ermittelt. Diese stammten aus dem Reinigungsverfahren, dem die verdorbenen Fette, um sie wieder gebrauchsfähig zu machen, vor ihrer Einfuhr unterzogen worden waren. Zum Nachweise leitet man in eine Anschüttelung von 60 g Fett und 60 g destilliertem Wasser  $\frac{1}{2}$  Stunde lang Wasserdampf ein, kühlt ab und filtriert. Die wässrige milchig trübe Lösung wird zweimal mit Äther ausgeschüttelt, um etwa noch vorhandene Spuren von Fett oder Fettsäuren zu entfernen. Darauf wird die wässrige Emulsion mit Salzsäure angesäuert. Man erkennt an dem Klarwerden, daß man eine Seifenlösung vor sich hatte. Durch Schütteln mit Äther kann man nun aus der sauren Lösung die Fettsäuren gewinnen, im eingeeengten wässrigen Rückstand aber das Alkali nachweisen. Die Sinnesprüfung gestattet den Nachweis derartig verdorbener und gereinigter Schmalzproben nicht. Ferner berichteten Verff. über die geschickte Fälschung von Schmalz mittels eines Gemisches von Baumwollsaamenöl und Talg. Es war wiederholt aufgefallen, daß Schmalzproben schwach die Halphen-sche Reaktion zeigten, ohne daß man mit Hilfe der Phytosterinacetatprobe Pflanzenfett nachweisen konnte. Man erhielt aber hierbei einen nicht kristallisierenden Körper vom Schmp.  $100^{\circ}\text{C}$ . Bei der Prüfung auf unverseifbare Bestandteile ergab sich ein Zusatz von 2 % Paraffin. Dieser war offensichtlich in der Absicht gemacht worden, um den positiven Ausfall der Phytosterinacetatprobe zu verhindern. Es war im besagten Falle dem Schmalz Baumwollsaamenöl zugesetzt, dem man, um die Jodzahl (59) normal erscheinen zu lassen, etwas Talg zugesetzt hatte. Die Refraktion (+ 2,3 bis 2,6) zeigte eine übernormale Höhe, was, wie Procter schon früher nachgewiesen hat, auf die Gegenwart von Kohlenwasserstoffen, eben des Paraffins, zurückzuführen war. Es empfiehlt sich in derartigen verdächtigen Fällen vor der Ausführung der Phytosterinacetatprobe die leicht ausführbare Bestimmung des Unverseifbaren vorzunehmen.

*Zum Nachweise von Kokosfett in Schweineschmalz* empfiehlt L. Hoton<sup>1</sup> folgende Methode: 5 g Fett werden mit 10 ccm Essigsäure (spez. Gewicht 1,055) bei  $60^{\circ}$  erwärmt, dann auf  $40^{\circ}$  abgekühlt; die untere Schicht wird abgetrennt, die obere Schicht wird nochmals mit 10 ccm Essigsäure erwärmt, abgekühlt und dekantiert. Beide Auszüge und der Rückstand werden gesondert durch Erwärmen in flacher Schale bei  $70\text{--}80^{\circ}$  von der Essigsäure befreit und dann werden die Brechungsindices bestimmt. Man gelangt beim Ausziehen des Schweineschmalzes mit Essigsäure zu Fraktionen, deren Brechungsindices höher sind als der des Rückstandes, so war der Brechungsindex bei Schweineschmalz vom ersten Auszuge 50,5, vom zweiten 49,7 und vom Rückstande 49,3. Bei Kokosfett gelangt man dagegen zu Fraktionen, deren Brechungsindices kleiner sind als die des Rückstandes, vom ersten Auszuge 34,2, vom

1. Rev. intern. falsif. 1905, 85.

zweiten 35,0 und vom Rückstande 35,6. Bei Schweineschmalz mit 15–20 % Kokosfett werden die Indices nicht kleiner, sondern größer. Ein Gemisch von Schweineschmalz mit 15 % Kokosfett ergab im ersten Auszuge 46,0, im zweiten 46,6 und im Rückstande 48,3.

*Über chinesisches Schweineschmalz* berichteten K. Farnsteiner, K. Lendrich, P. Buttenberg, A. Kickton und M. Klassert<sup>1</sup>. Die untersuchten Proben chinesischen Schweineschmalzes besaßen meist gelbliche bis gelbgraue Farbe, sehr weiche bis halbflüssige Konsistenz, körnig kristallinisches Gefüge und öligen Geschmack. Die Jodzahlen lagen zwischen 58 und 85, in vielen Fällen über 64, entsprechend hoch waren die Refraktometerzahlen, zwischen 50,2 und 54,5. Auch die Jodzahlen des flüssigen Anteiles der Fettsäuren waren enorm hoch, von 100,94–125,25. Phytosterin war nicht nachweisbar. Alle Proben gaben mit sirupöser Phosphorsäure Farbenreaktionen auf Tran. Aus chinesischem und japanischem Speck und Schinken selbst ausgelassene Schmalzproben ergaben ähnliche Werte und ebenfalls Tranreaktion. Die abnorme Jodzahl war auf einen hohen Gehalt der Fette an Linolsäure oder ähnlichen Säuren zurückzuführen. Der Gehalt an flüssigen Säuren war abnorm hoch.

*Beiträge zur Kenntnis des Sesamöles*; von H. Sprinkmeyer und H. Wagner<sup>2</sup>. Verff. haben die wichtigsten chemischen und physikalischen Konstanten der aus den im Handel vorkommenden drei Sesamsaaten, der indischen, der levantinischen und der afrikanischen Saat, gewonnenen Öle festgestellt und die über diesen Gegenstand vorhandenen Literaturangaben einer Nachprüfung unterzogen. Aus den Untersuchungen geht hervor, daß die Konstanten der kalt und warm gepreßten Öle aus derselben Saat keine wesentlichen Unterschiede aufweisen; auch zeigen die Konstanten des levantinischen Sesamöles denen des indischen Öles gegenüber keine oder nur ganz geringe Abweichungen. Dagegen nimmt das afrikanische Sesamöl dem indischen und levantinischen Sesamöle gegenüber in bezug auf das Drehungsvermögen, die Brechungszahl, Jodzahl des Öles, Jodzahl der wasserunlöslichen und Jodzahl der flüssigen Fettsäuren eine gesonderte Stellung ein, da diese Konstanten bei afrikanischem Öl durchweg höher liegen als bei den beiden anderen. Die Konstanten der durch Ätherextraktion aus den Preßrückständen gewonnenen Öle weichen von denen der durch Petroläther-Extraktion gewonnenen Öle derselben Saat nur wenig ab. Die afrikanische Saat wies einen höheren Gehalt an Öl auf, als die indische und levantinische Sesamsaat.

*Reaktionen des Sesamöles und belichteter Fette und Öle.* Breinl<sup>3</sup> hat zum Nachweis von Sesamöl an Stelle des in der amtlichen Anweisung vorgeschriebenen Furfurols die Verwendung der drei

1. 5. Ber. d. Nahrungsmittelkontrolle zu Hamburg 1903/4, 29.

2. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 347.

3. Dies. Bericht 1899, 599.

aromatischen Aldehyde: Vanillin, Piperonal (Heliotropin) und p-Oxybenzaldehyd empfohlen. Genannte Reagentien bezeichnete Utz<sup>1</sup> als vollständig unbrauchbar für den genannten Zweck. Vanillin-Salzsäure wurde nämlich von Winckel als Reagens für belichtete Fette und Öle empfohlen; nach Utz zeigen jedoch auch Piperonal und p-Oxybenzaldehyd das gleiche Verhalten belichteten Fetten und Ölen gegenüber. Da aber unbelichtetes Sesamöl mit Vanillin, Piperonal oder p-Oxybenzaldehyd die gleichen Färbungen gibt, wie alle belichteten Fette und Öle, so hält es Utz, um Täuschungen zu vermeiden, für zweckmäßig, wenn man sich zum Nachweise belichteter Öle und Fette weder des Vanillins, noch des Piperonals, noch des p-Oxybenzaldehydes bedient, sondern ausschließlich des Phloroglucins. Die Absorptionsspektren der Färbungen, welche durch Furfurol oder Vanillin und Salzsäure und Sesamöl einerseits, andererseits durch Phloroglucin und Salzsäure und belichtete Fette oder Öle entstehen, unterscheiden sich wesentlich von einander. Die Substanz belichteter Fette und Öle, welche die Reaktion mit Phloroglucin und Salzsäure gibt, kann man nach Utz durch Ausschütteln mit Salzsäure oder Essigsäure belichteten Ölen und Fetten entziehen. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade kann die Substanz, welche mit Phloroglucin und Salzsäure die erwähnte Reaktion gibt, nicht zerstört werden.

**Sonnenblumenöl.** Nach Mitteilungen der Compagnie du Boror in Marseille liefern geschälte Sonnenblumensamen 15–30% fettes Öl. Dasselbe ist weiß, hat einen süßen Geschmack und ist gut brennbar. Das spez. Gewicht beträgt 0,972 bei 15°. Es erstarrt bei 16°. Die Verseifungszahl ist 193. Die Fettsäuren des Öles besitzen die Verseifungszahl 201, die Jodzahl 138, den Erstarrungspunkt 17° und den Schmelzpunkt 23°. Da das Sonnenblumenöl von allen Pflanzenölen dem Olivenöl am meisten ähnelt, so wird es in Rußland allgemein zum Verfälschen des Olivenöles benutzt. Außerdem wird es zum Appretieren der Wolle, zur Beleuchtung, sowie vor allem in der Kerzen- und Seifenfabrikation verwendet, wozu es sich durch seine blaßgelbe Farbe und die höhere Konsistenz und geringere Austrocknung besser als Hanföl besonders eignet<sup>2</sup>.

**Vergleich der Viskosität des Rinder- und Hammeltalg;** von A. Lidow<sup>3</sup>. Da viele Sorten Hammel- und Rindertalg sich in Bezug auf Schmelzpunkt und Titer sehr nahe stehen, so hat Verf. die Viskosität beider verglichen und gefunden, daß die Viskosität des Hammelfettes bei 58° diejenige des Rindertalg um 11,2% übertrifft.

**Tang-Kawang-Talg,** welcher dazu dienen sollte, dem Kokosfett eine größere Härte zu erteilen, besaß nach K. Farnsteiner, K. Lendrich, P. Buttenberg, A. Kickton und M. Klassert<sup>4</sup> folgende Konstanten: Refraktometerzahl (40°) 45,0, Reichert-Meißelsche Zahl 0, Verseifungszahl 198,8, Jodzahl 29,4, Schmelzpunkt des Talges 42–45°, Schmp. der Fettsäuren 55–57°, des Phytosterinacetats (6. Kristallisation) 126,8°. Der Talg bestand demnach aus reinem Pfanzentalg.

**Zur Kenntnis des Traubenkernöles;** von F. Ulzer und K. Zumpfe<sup>5</sup>. Das durch Benzin-Extraktion aus Kernen von blaufränkischen Trauben erhaltene Öl besaß eine dunkelviolette Farbe und gab bei der Storch-

1. Rev. über d. Harz-, Fett- und Ölindustr. 1905, 178 u. 214.

2. Tropenpflanzer 1905, 215; d. Pharm. Centralh. 1905, 512. 3. Westnik schirow. weschtsch. 1905, 57.

4. 5. Ber. über d. Nahrungsmittelkontrolle zu Hamburg 1903/4, 57.

5. Österr. Chem.-Ztg. 1905, 121.

Morawskischen Reaktion eine schöne Grünfärbung. Das Öl enthält nach den Verffn. neben etwa 10%, Glyceriden fester Fettsäuren zum größten Teil die Glyceride der Linolsäure neben solchen der Ölsäure, der Rizinolsäure und auch in geringer Menge der Linolensäure. Erukasäure kann nur in äußerst geringer Menge im Traubenkernöl enthalten sein. Die Konstanten des Öles betrugen: Spez. Gewicht 0,9215, Verseifungszahl 190, Jodzahl 142,8, Temperaturerhöhung bei der Probe nach Maumené 81–83°, Refraktometerszahl (bei 50°) 54,5, Brechungsindex  $n_D$  1,4623, Acetylzahl der Fettsäuren 43,7.

### Fleisch und Fleischwaren.

*Die Chemie des Fleisches. Verbesserte Methoden zur Untersuchung tierischer Stoffe;* von H. S. Grindley und A. D. Emmett<sup>1</sup>.

*Die chemischen Veränderungen des Fleisches beim Schimmeln (Penicillium glaucum und Aspergillus niger)* studierte P. W. Butjagin<sup>2</sup>. Die Entwicklung der beiden Pilze ist mit einem Verluste der Trockensubstanz des Fleisches verbunden, die absolute Stickstoffmenge wird verringert, die Mengen der in Wasser löslichen Stickstoffverbindungen vermehrt. Der prozentuale Gehalt an Ätherextrakt in der Trockensubstanz des Fleisches wird, namentlich im ersten Monat der Pilzentwicklung, verringert. Die Menge der Extraktivstoffe des Fleisches steigt, ebenso die Alkalinität, die bedeutender beim Wachsen von Penicillium glaucum als bei der Entwicklung von Aspergillus niger ist. Die Menge der flüchtigen Säuren wächst; die Menge der Amidverbindungen wird größer; Kohlensäure wird besonders stark im ersten Monate gebildet; die Bildung von Ammoniak wird etwas später wahrgenommen. Penicillium glaucum verliert seine Lebensfähigkeit auf Fleisch nicht später als nach 115 Tagen, Aspergillus niger nach 150 Tagen. Die Pilze scheinen beim Wachsen auf dem Fleisch Enzyme auszuscheiden, die Eiweiß und Fett spalten und das Leben der Pilze überdauern. Das verschwundene Fett reicht nicht aus für die gebildete Kohlensäure, es wird auch aus anderen Bestandteilen Kohlensäure gebildet. Penicillium glaucum zerstört das Fleisch schneller als Aspergillus niger.

*Über den Nachweis von Konservierungsmitteln in Fleisch;* von K. Farnsteiner, K. Lendrich, P. Buttenberg, A. Kickton und M. Klassert<sup>3</sup>. Die Empfindlichkeit des Borsäurenachweises mit Kurkumapapier ist von dem Gehalte der Fleischaschenlösung an Salzsäure abhängig, denn ein zu großer oder zu geringer Säureüberschuß, sowie auch eine zu dunkle Färbung des Kurkumapapieres beeinflussen die Reaktion. Am empfindlichsten ist letztere, wenn die Aschenlösung 2,5 % freier Salzsäure enthält und das Papier mit einer 0,1%igen Kurkuminlösung hergestellt ist. Unter Benutzung einer in 100 ccm 0,01 g Borsäure, 2,5 g Salzsäure, 2 g Dinatriumphosphat und 10 g Kochsalz enthaltenden Vergleichslösung läßt sich die Borsäure in der Fleischasche kolorimetrisch mittels Kurkumapapier bestimmen. Auch die Flammenreaktion ist vom Salzsäuregehalt abhängig; wird die Asche direkt mit Salzsäure (spez. Gew. 1,19) versetzt, so sind die kleinsten Borsäuremengen nachweisbar. Das lästige Veraschen des Fleisches für den

1. Journ. Amer. Chem. Soc. 1905, 658; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 280. 2. Arch. f. Hygiene 1905, 1. 3. 5. Ber. d. Nahrungsmittelkontrolle in Hamburg 1903/4, 26.

Nachweis von Borsäure läßt sich umgehen, wenn man 30 g zerkleinertes Fleisch mit 15 ccm einer Mischung aus 5 ccm konz. Salzsäure und 10 ccm Wasser einige Zeit am Rückflußkühler kocht und mit dem erkalteten Filtrate die Kurkumareaktion ausführt. Der Nachweis von Salizylsäure nach der amtlichen Anweisung ist weniger empfindlich als die Ausschüttelung mit Äther-Petroläther. Zweckmäßig versetzt man den auf 30 ccm eingeeengten und neutralisierten Fleischauszug solange tropfenweise mit 10 %iger Eisenchloridlösung, bis keine Fällung mehr entsteht, und säuert alsdann das Filtrat vorsichtig tropfenweise und unter Umrühren mit verdünnter Schwefelsäure an. Auf diese Weise sind noch Mengen bis 10 mg Salizylsäure erkennbar.

*Über schweflige Säure im Hackfleisch.* Bei einem Hackfleisch, das wegen eines Gehaltes von 0,008 % schwefliger Säure beanstandet worden war, wurde der Einwand erhoben, daß diese geringe Menge aus der Luft des Schlächterladens, die mit den Verbrennungsprodukten des Leuchtgases beladen sei, stammen könne. Kickton<sup>1</sup> stellte daraufhin verschiedene Versuche an, z. B. in der Art, daß er selbst bereitetes Hackfleisch in einem geschlossenen Raum von 1,25 cbm Inhalt aufstellte und mittels eines Bunsen-Brenner 95 l Leuchtgas verbrannte. Das Fleisch zeigte keine Spur von schwefliger Säure; auch wenn man berechnet, daß 9 Flammen in einem Laden von 103 cbm Inhalt 10 Stunden brennen würden, könnte noch keine nachweisbare Menge schwefliger Säure vom Fleisch aufgenommen werden. Wohl aber konnte nach dreistündigem Brennen von 4 Bunsen-Flammen im gleichen Raume eine schwache Bläuung des Kaliumjodatstärkepapiers in der Luft wahrgenommen werden.

*Zum Nachweise von schwefliger Säure in Wurstwaren;* von H. Strauß<sup>2</sup>. Bei der Prüfung von Wurstwaren auf schweflige Säure erhielt Verf. in einigen Fällen durch Behandlung der Wurst mit Zink und Salzsäure und Einwirkenlassen des sich entwickelnden Gases auf mit Wasser angefeuchtetes Bleipapier durch deutliche Bräunung desselben eine positive Reaktion, während der Nachweis von schwefliger Säure bei der gleichen Wurst bei Behandlung mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure und Prüfung mit Kaliumjodatapier versagte. Verf. fand, daß dieser Vorgang bei Würsten in die Erscheinung tritt, die Knoblauch enthalten. Es ist daher der zweiten Reaktion für die fragliche Prüfung der Vorzug zu geben.

*Einen Apparat zur Salpeterbestimmung im Fleische* empfiehlt W. Stüber<sup>3</sup>. Als Zersetzungskolben wird ein 150 ccm fassendes Kölbchen aus Schottischem Glase gewählt, dasselbe mit je 40 ccm gesättigter Eisenchlorürlösung und 20 %iger Salzsäure beschickt, die vorher ausgekochte Salpeterlösung durch den Trichter mit Gummiregulierung tropfenweise in die siedende Eisenchlorürlösung

1. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 159. 2. Chem.-Ztg. 1905, 33. 3. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 390, Abbild.

eintreten gelassen und zwei- bis dreimal mit ausgekochter Salzsäure nachgespült. Der Tropftrichter wird aus einem Allihn'schen Röhrchen hergestellt. Wie bereits von verschiedenen Seiten empfohlen wurde,<sup>1</sup> hat Verf., sobald die Stickoxydentwicklung beendet schien, durch Abkühlen des Zersetzungskolbens ein Vakuum erzeugt und konnte jedesmal bei erneutem Kochen die Entwicklung noch einiger kleiner Gasblasen wahrnehmen. Vorbedingung ist selbstverständlich, daß der Apparat völlig luftdicht schließt, was durch blinde Versuche leicht festgestellt werden kann. Die Herstellung eines Vakuums kann nötigenfalls wiederholt werden. Das Azotometer wird nunmehr, nachdem das Glasgefäß durch einen kleinen Gummi- oder Korkstopfen verschlossen war, zwei Stunden in einem Raume mit möglichst konstanter Temperatur belassen, durch Heben oder Senken des Glasgefäßes ein gleich hohes Niveau hergestellt und das abgelesene Volumen auf 0° C. und 760 mm Barometerdruck reduziert. Schon nach 1½ Stunden pflegt eine Änderung des Volumens nicht mehr einzutreten; es empfiehlt sich nicht allzu lange mit dem Ablesen zu zögern, da schließlich anscheinend durch die diffundierende Luft eine merkliche, mehr und mehr fortschreitende Abnahme des Gasvolumens stattfindet und zu recht erheblichen Fehlern Veranlassung gegeben wird.

*Über nachgemachte Salamiwurst* berichtete W. Bouchon<sup>1</sup>. Die echte ungarische oder italienische Salamiwurst weist als eine äußerst haltbare Dauerwurst einen weißen Belag auf dem Darne auf, der aus Pilzhyphen besteht. Ein Thüringer Wurstfabrikant suchte das Alter und vielleicht auch die Echtheit seiner Ware dadurch vorzutäuschen, daß er ihr einen Überzug von Mehl gab, der leicht abblätterte und in feuchter Luft schmierig wurde. Dieselbe Wurst enthielt einen so reichlichen Zusatz von Paprika, daß eine anormale gelbrote Färbung entstand und die Wurst auch deshalb, da anscheinend der Paprikazusatz nicht nur als Gewürz, sondern auch als Farbstoff dienen sollte, beanstandet wurde.

*Über ein mittels Papayotin hergestelltes Fleischpulver*; von E. Barral<sup>2</sup>. Verf. hat ein von Silva Braga in Ouro-Preto (Brasilien) aus Ochsenfleisch und einer wässrigen Lösung von Carica Papaya unter Zusatz von sehr wenig Salzsäure hergestelltes Fleischpulver untersucht. Das Präparat besaß eine hellbraune Farbe und einen angenehmen Geruch nach gebratenem Fleische. Die Analyse mehrerer Proben lieferte folgende Durchschnittszahlen: 14,07 % Wasser, 69,81 % Eiweißstoffe, davon 45 % in Wasser unlöslich und 24,81 % Peptone, 8,99 % Fett, 4,55 % Asche und 2,58 % verschiedene Extraktivstoffe. Die Acidität auf Salzsäure berechnet entsprach 1,13 %. Die in Wasser unlöslichen Eiweißstoffe bestanden hauptsächlich aus Myosin und Plastein, die löslichen Albuminoide fast ausschließlich aus Peptonen neben Spuren von Albumosen etc. Die Asche enthielt auf 100 Teile Fleischpulver berechnet 1,53 % Phosphorsäure (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 0,53 % Natriumchlorid und 0,83 % Eisen.

1. Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1905, 10.  
1905 (6), 22, 892.

2. Journ. Pharm. Chim.

*Über den Gewichtsverlust des Fischfleisches beim Dünsten;* von Fr. Peters<sup>1</sup>. Verf. beobachtete, daß der Gewichtsverlust des Fischfleisches beim Dünsten ziemlich stark schwankt. Der Durchschnittsverlust betrug bei den vom Verf. mit Fleisch von Karpfen, Schleie und Lachs angestellten Versuchen im Mittel 30,18 %, während die Schwankungen zwischen 23,64 und 36,81 % lagen. Der Hauptverlust bestand in Wasser, während der Verlust an Trockensubstanz bei den fettarmen Fischen zum Teil aus den in Äther löslichen Stoffen bestand.

*Über die Natur des Fischgiftes;* von S. W. Konstemsow<sup>2</sup>. Verf. kam auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Ergebnisse, daß das Fischgift ein chemischer Körper von Eiweißnatur ist, der sich im ersten Stadium der Fäulnis unter ganz besonderen Umständen befindet.

*Egyptische Aale* sollten nach der Deutschen Tageszeitung mit Formalin konserviert und so von Hamburger Fischhändlern importiert, geräuchert und dann in den Handel gebracht sein. Von A. Reinsch<sup>3</sup> wurden aus zehn verschiedenen Fischräuchereien Proben geräucherter Aale entnommen, vier sollten aus Italien sein (die ägyptischen Aale werden über Triest importiert), drei stammten aus Holstein, drei waren unbekannter Herkunft. Konservierungsmittel waren nicht nachzuweisen. Im Monat Mai gelang es, aus zwei über Triest soeben in Altona angekommenen Waggonladungen ägyptischer gesalzener Aale Proben zu ziehen. Auch in diesen waren Konservierungsmittel, insbesondere Formalin, nicht nachweisbar.

*Über Krebspulver;* von K. Farnsteiner, K. Lendrich, P. Buttenberg, A. Kickton und M. Klassert<sup>4</sup>. Die Untersuchung eines Handelsproduktes und von selbstbereiteten Krebspulvern hatte folgendes Ergebnis:

Nähere Bezeichnung	Wasser %	Asche %	Stickstoff- substanz %	Kalk (CaO)		Phosphorsäure (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )		Teerfarbstoff.
				in der Substanz %	in der Asche %	in der Substanz %	in der Asche %	
Kronen-Krebspulver								
Triumph . . . . .	4,38	41,85	36,31	15,22	36,79	2,99	7,23	kräftig zugesetzt
Selbsthergestellte Kreb- pulver								
aus Krebsen . . . .	5,04	35,81	37,63	13,60	38,51	2,79	7,90	—
aus Schalen . . . .	5,91	47,14	25,67	19,03	40,37	2,77	5,88	—

### Nährpräparate.

*Methode zur Untersuchung von Fleischextrakten durch Bestimmung des organischen Phosphors;* von M. Siegfried und E. Singewald<sup>5</sup>. Ob ein Fleischextrakt unverfälscht, und ob es aus frischem Fleische dargestellt oder durch Fäulnis verdorben ist, kann man nach den Verfn. aus der Menge des vorhandenen organischen Phosphors ersehen. Die Tatsache, daß Bernsteinsäure in Fleischextraktlösungen

1. Arch. f. Hygiene 1905, 101. 2. Chem.-Ztg. 1905, Rep. 132.  
3. Ber. d. städt. Unters.-Amtes Altona 1904, 11. 4. 5. Bericht d. Nahrungsmittelkontrolle zu Hamburg 1903/4, 98. 5. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 521.



schon bei Zimmertemperatur durch Schwefelsäure entstehen und daß gleichzeitig fast der ganze organische Phosphor in Phosphorsäure übergeführt wird, ließ Verff. vermuten, daß der organische Phosphor durch Fäulnis vermindert wird, was auch tatsächlich der Fall ist; bestimmte Grenzen für den Gehalt an organischem Phosphor konnten sie jedoch noch nicht aufstellen. In Liebig-Extrakt wurde durchschnittlich 10,3 % vom Gesamtphosphor organischer Phosphor gefunden, es kommen aber auch Präparate mit 7—8 % im Handel vor und offenbar verdorbene Präparate enthielten nur 3,4 %. Kurz zusammengefaßt ist die von den Verff. angewendete Methode folgende: I. Bestimmung des Gesamtphosphors: 6,96 g Fleischextrakt werden zu 250 ccm gelöst, je 100 ccm werden in einer Silberschale eingedampft, mit Ätznatron und Salpeter geschmolzen und die Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammon und darauf mit Magnesiamixtur gefällt: Prozent Gesamtphosphor = gefundene Gramm Magnesiumpyrophosphat  $\times 10$ . II. Bestimmung des organischen Phosphors: Je 15,467 (15,47) g Fleischextrakt werden in einem 500 ccm-Maßkolben mit 200—300 ccm Wasser gelöst, die Phosphate werden mit 10%iger Baryumchloridlösung (meist 50 ccm) und 10%igem Ammoniak (meist 10 ccm) gefällt; es wird bis zur Marke aufgefüllt und in einen 450 ccm-Maßkolben filtriert; das Filtrat wird eingedampft, der Rückstand mit Ätznatron und Salpeter geschmolzen und der Phosphor wie unter I bestimmt: Prozent organischer Phosphor = gefundene Gramm Magnesiumpyrophosphat  $\times 2$ .

*Über den Fettgehalt des Liebigschen Fleischextraktes und des Witteschen Peptons*; von J. Marshall<sup>1</sup>. Zwei Proben von Liebig's Fleischextrakt ergaben 0,031 und 0,029 % Fett, zwei Proben von Wittes Pepton 0,0483 und 0,0433 % Fett.

*Über Liebig's Fleischextrakt*; von Fr. Kutscher<sup>2</sup>. Von der Idee ausgehend, daß die Identifizierung der im Fleischextrakte vorhandenen organischen Bestandteile wesentlich erleichtert würde, wenn man die nicht kristallisierenden Körper möglichst entfernt, hat Kutscher mit Steudel ein Verfahren ausgearbeitet, um diesen Zweck zu erreichen. Sie fällen mit überschüssiger Tanninlösung, entfernen dann den Überschuß des Tannins durch Barytwasser und die letzten Reste durch Bleioxyd. Aus dem Filtrat lassen sich dann leicht eine Anzahl neuer, gut kristallisierender Körper abscheiden, deren Gewinnung im Original einzusehen ist. Im wesentlichen brauchte Verf. dazu die Silber-, Phosphorwolfram- und Sublimatfällungen. Auf diese Weise isolierte er Methylguanidin und fünf neue Körper: Ignotin, dem Karnosin isomer, Karnomuskarin, das sich von Muskarin durch Fehlen des Kristallwassers unterscheidet, Neosin, wahrscheinlich ein Homologes des Cholins, Novain und Oblitin. Bei der Untersuchung verschiedener Proben von

1. Univ. of Penn'a Med. Bull. 1905, Bd. XVIII, 286.  
Unters. der Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 528.

2. Zeitschr. f.

Liebig's Fleischextrakt ließen sich nicht immer alle diese Körper auffinden.

*Über die Hydrolyse des Fleischextraktes;* von K. Micko<sup>1</sup>. Von den im Fleischextrakt enthaltenen N-haltigen Körpern sind auf N berechnet ungefähr die Hälfte nicht bekannt, im besonderen sind nach dem Aussalzen mit Zinksulfat Körper, die die Biuretreaktion geben, nicht mehr vorhanden. Nun hat Fischer für die hochmolekularen Polypeptide trotz Fehlens der Biuretreaktion dieselben Aminosäuren als Abbauprodukte wie für genuine Eiweißstoffe nachgewiesen, Abderhalden und Rona speziell für die Polypeptide des Kaseins die physiologische Gleichwertigkeit. Auf Grund dieser Befunde hat Verf. den Fleischextrakt auf Polypeptide untersucht. Bestimmt man, welche Produkte und in welchen Mengen einerseits die im Fleischextrakt durch Zinksulfat aussalzbaren Albumosen, andererseits das in großen Mengen vorkommende Kreatinin für sich geben, so kann man aus den Produkten, die der Fleischextrakt als solcher liefert, auf etwaige Polypeptide zurückschließen. In der vorliegenden Arbeit berichtete Verf. über die Körper, die er mit der Veresterungsmethode bisher aus Liebig'schem Fleischextrakt isoliert hat. Es sind dies neben Milch- und Bernsteinsäure von Aminosäuren im wesentlichen Alanin, in viel geringerer Menge Leucin und Glykokoll, Aminovaleriansäure wahrscheinlich. Ob es sich bei dem Alanin, das einen wesentlich niedrigeren Schmelzpunkt zeigte, nur um Verunreinigungen handelte, muß erst festgestellt werden.

*Die Fleischextrakte des Handels* sind nach einem Anonymus<sup>2</sup> nichts weniger als rationell hergestellte Präparate, da sie Geruch, Geschmack und Farbe nur einem hohen Gehalte an Kochsalz und Überhitzung verdanken. Reines Fleischextrakt sieht hell aus und schmeckt ganz anders. Hierzu bemerkte L. Geret<sup>3</sup>, daß der Verf. des Artikels nicht hinreichend über die Herstellungsweise und die Beschaffenheit des Fleischextraktes orientiert sei, wovon man sich leicht durch Feststellung des Kochsalzgehaltes im Liebig'schen Fleischextrakt überzeugen könne. Liebig'sches Fleischextrakt wird hergestellt aus frischem knochenfreiem Rindfleisch ohne jeden fremden Zusatz und ist bei der Konzentrierung durch Anwendung des Vakuums dem Anbrennen entzogen. H. Otto<sup>4</sup> ist der Ansicht, daß das Fleischextrakt, nach Liebig hergestellt, das feine Aroma der Fleischbouillon verloren habe und es wäre danach zu streben, durch geeignete Arbeitsweise ein Fleischextrakt herzustellen, in dem die ganzen das Aroma bedingenden Substanzen enthalten seien.

*Über die Bedeutung von Fleisch- und Hefeextrakten für die Ernährung;* von M. Wintgen<sup>5</sup>. Der von Efferont behauptete fördernde Einfluß, den Fleischextrakt im Gegensatz zu Hefe-

1. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 393. 2. Pharm. Ztg. 1905, 197 u. 350. 3. Ebenda 316. 4. Ebenda 350. 5. Apoth.-Ztg. 1905, 422.

extrakten auf die Resorption der Nahrung besitzen soll, hat sich nicht durch die Arbeit des Verf. nachweisen lassen. Liebig's Fleischextrakt und die Hefeextrakte *Ovos* und *Siris* haben als Zusätze zu einer fleischfreien gemischten Kost weder die Verdaulichkeit der Stickstoffsubstanz, noch der Trocken- und organischen Substanz erhöht. Sowohl Fleisch- wie Hefeextrakt kommt ein physiologischer Nutzwert für den Eiweißumsatz zu. Bei gerade ausreichender Eiweißzufuhr kann sowohl durch Zusätze von Fleisch- wie von Hefeextrakt ein Eiweißansatz erzielt werden; bei ungenügender Eiweißzufuhr kann die Unterbilanz im Stickstoffumsatz innerhalb gewisser Grenzen eingeschränkt oder aufgehoben werden. Die Wirkung der Extrakte als Eiweißsparer ist nur teilweise auf ihren Eiweißgehalt zurückzuführen, teilweise haben auch die nicht eiweißartigen Stickstoffverbindungen der Extrakte physiologischen Nutzwert als Eiweißsparer.

*Die Bedeutung des Fleischextraktes für die Verdauung;* von K. Sasaki<sup>1</sup>. Verf. fand, daß die Darreichung von Extraktivstoffen des Fleisches kurze Zeit vor der Aufnahme der eigentlichen Nahrung die Magenschleimhaut disponiert, auf die Nahrung mit einer viel intensiveren und nachhaltigeren Produktion eines verdauungskräftigeren und in seinem Säuregehalt höherwertigen Saftes zu reagieren, als es der Schleimhaut ohne die vorausgegangene Gabe dieser Extraktivstoffe möglich ist. Als Nahrungsmittel in strengem Sinne kommt den Extraktivstoffen des Fleisches eine nennenswerte Bedeutung kaum zu.

Über ein *Fleischextrakt*, das angeblich 200 mal nahrhafter sein sollte, als die gewöhnlichen Fleischextrakte, ergab nach H. Kreis<sup>2</sup> die Zusammensetzung 69,7 % Wasser, 15,5 % Eiweißsubstanz und 11,8 % Kochsalz.

*Über Fleischextrakt und ähnliche Präparate;* von K. Farnsteiner, K. Lendrich, P. Buttenberg, A. Kickton und M. Klassert<sup>3</sup>. Die Untersuchung einer Anzahl von Präparaten ergab folgende prozentische Zusammensetzung:

(Tabelle s. folg. Seite.)

Bouillonextrakt »Buffalo« bestand in wesentlichem aus Kochsalz mit etwa 3,5 % Fleischextrakt vermischt.

*Lötzinn in »Verbesserter Leube-Rosenthalscher Fleischsolution«;* von Frühling<sup>4</sup>. In 4 von 6 Dosen zu 200 g »Verbesserter Leube-Rosenthalscher Fleischsolution« fanden sich größere oder kleinere Tropfen von Lötzinn. Die Größe der Tropfen ging in drei Einzelfällen bis etwa zu Erbsengröße, ihr Gewicht bis 1,03, 0,80 und 0,66 g. Der Bleigehalt betrug 37,6 %.

1. D. Med. Wochenschr. 1905, Nr. 19. 2. Ber. d. kantonalen Laborat. Basel-Stadt 1904, 11. 3. 5. Ber. ü. d. Nahrungsmittelkontrolle in Hamburg 1903/4. 4. Zeitschr. f. öff. Chem. 1905, 26.

	Wasser	Mineralstoffe	Organische Substanz	Stickstoffsubstanz (N $\times$ 6,25)	N-freie organische Substanz	N-freie organische Substanz in % der organ. Substanz	Mineralstoffe in % der Trockensubstanz
Hamburg South-American Extract of Meat Company . . . . .	20,66	20,10	59,30	53,38	5,92	9,98	25,31
Fleischsaft »Bintz« . . . . .	42,10	23,09	34,81	27,75	7,06	20,28	39,88
Pastoril Fleischextrakt . . . . .	16,46	22,39	61,15	52,00	9,15	14,96	26,80
Wuk . . . . .	24,38	22,13	53,49	41,75	11,74	21,95	29,26
Obron Suppenextrakt . . . . .	61,17	19,43	19,40	17,56	1,84	9,48	50,04
Milchfleischextrakt Eberhard . . . . .	20,04	20,48	59,48	35,60	23,88	40,15	25,61
Nessos Muschelkraft . . . . .	35,35	19,94	44,71	25,13	19,58	43,79	30,84
Leonhardts Krabben-Extrakt . . . . .	44,79	17,44	37,77	33,13	4,64	12,28	31,59
Bouillonextrakt »Buffalo« . . . . .	12,32	76,57	11,11	1,86	9,25	83,26	87,33

Über diätetische Präparate berichtete M. Mansfeld<sup>1</sup>. Die Untersuchung ergab folgende Werte:

Bezeichnung der Präparate	Wasser	Protein	Fett	Zucker	Stärke	Sonstige N-freie Stoffe	Cellulose	Asche	Phosphorsäure	Eisenoxyd
	%	%	%	%	%	%	%	%		
1. Kraftnährmehl »Ideal«	9,07	19,41	3,48	28,48	22,90	5,61	1,22	9,88	4,42	0,22
2. Mellins-Food	4,36	8,75	0,18	78,02	2,58	1,65	0,95	3,51	0,60	—
3. D. Beddies Nah- rungseisen	14,26	9,41	0,22	—	67,74	2,94	0,58	4,85	—	2,24
									Lecithin P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NaCl
4. Fleischbrot	31,27	13,19	3,24	—	42,95	5,68	0,92	2,75	—	1,71
5. Nahrungsmittel aus Reiskleber	10,50	78,97	0,54	—	6,83	2,21	0,27	1,18	—	—
6. Trocken - Eier- mehlpräparat	6,37	22,89	32,99	11,67	7,96	12,90	—	5,22	1,40	1,17
7. Dr. Stephans Tri- umph-Eierpulver	—	62,78	4,54	—	—	—	—	11,51	Spur	3,86

Mikroskopischer Befund: No. 1 Mais und Kakao; No. 2 Hafer, Weizen,

1. 17. Bericht d. Unters.-Anst. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1904/5, 6 d. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 115.

Brandsporen; No. 3 Weizen; No. 4 Weizen, Fleischfasern; No. 5 Reis; No. 6 Weizen und Eigelb.

Das Kraftmehl Ideal ist eine Mischung aus Maismehl, Kakao, Zucker, Eiweiß, milchsaurem Eisen und Calciumphosphat. — Dr. Beddies Nahrungseisen ist eine Mischung von Weizenmehl mit dem Eisensalz einer organischen Säure. — Dr. Stephans Triumph-Eierpulver ist trotz seines hohen Stickstoffgehaltes nicht aus Hühnereiern hergestellt, sondern dürfte aus Milcheiweiß bestehen, das mit einem Teerfarbstoff gelb gefärbt ist. — Das Trockeneiermehlpräparat enthält beträchtliche Mengen von Eigelb, das unter Zusatz von Weizenmehl, Zucker und Salz in Form eines Pulvers gebracht und mit einem Teerfarbstoff aufgefärbt wurde.

*Gewinnung von Eiweiß aus Fischen.* Eiweiß wird nach dem vorliegenden Patent aus Fischen dargestellt. Die Fische werden, nachdem sie gereinigt und die Köpfe und Hauptgräten entfernt sind, zerrieben, wonach die Fettstoffe mit Aceton oder Äther extrahiert werden. Den Rückstand behandelt man wiederholt mit verdünntem Alkali, bis das Eiweiß vollständig extrahiert ist. Der Auszug wird filtriert, der Geruch wird durch Zugabe von verdünntem Wasserstoffsuperoxyd entfernt, das Eiweiß wird gleichzeitig gefällt, mit schwefliger Säure gebleicht, abfiltriert und so lange gewaschen, bis das Waschwasser neutral ist. Das Eiweiß wird dann getrocknet und gepulvert. Engl. Pat. 19017. A. Foelsing, Offenbach a. M.<sup>1</sup>.

Über *Bioson* berichtete A. Sörmann<sup>2</sup>. Verf. fand folgende prozentische Zusammensetzung: Wasser 8,8, N-haltige Stoffe, auf Eiweiß berechnet 62,48 %, davon 0,15 Theobromin, Asche 4,28 (darin 1,87 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), Eisen 0,84, Lecithin 1,11, Fett 7,42 (darin 0,0158 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entsprechend 0,398 Lecithin), Rohfaser 1,0, Stärke 1,91.

*Über Ernährungsversuche mit zwei neuen Eiweißpräparaten, Euprotan α und β; von Czadek<sup>3</sup>.*

*Über das Eiweißpräparat Glidin; von P. Bergelt<sup>4</sup>.* Glidin wird aus bestem Weizenmehl durch ein besonderes, rein mechanisches Verfahren hergestellt, indem das Glidin durch Zentrifugieren abgeschieden wird. Die lufttrockene Substanz enthielt 0,52 % Asche, 18,5 % Stickstoff, 9,8 % Wasser und 6,2 % in Alkohol lösliche Substanz (Lecithin). Ungefähr 5 % des Stickstoffs kommt in der Form von Diaminosäuren vor. Verf. teilte klinische Untersuchungen über das Glidin und einige Glidinpräparate (Glidinschokolade und ein Gemisch von Glidin mit Kakaopulver) mit.

*Goldkorn*, ein neues Nähr- und Kräftigungsmittel, ist ein gelbbraunliches feines Pulver von an Malz erinnerndem Geruche und süßem, nicht sandigem oder mehligem Geschmacke. Hergestellt wird es lediglich aus Halmfrüchten ohne Zusatz von Ersatzstoffen. Mit kaltem oder heißem Wasser angerührt liefert es eine trübe Flüssigkeit, aus der sich das Ungelöste auch während längeren Stehens größtenteils nicht absetzt. Es gleicht also, abgesehen von der Farbe, in dieser Hinsicht sogenanntem löslichen Kakaopulver. Der Geschmack der so gewonnenen Flüssigkeit ist süß. Bei der chemischen Untersuchung wurden im Fresenius'schen Laboratorium folgende Zahlen gefunden: 1,40 % Wasser, 1,1 % Fett, 1,18 % Mineralstoffe, 11,17 % Stickstoffkörper (davon 8,78 % verdauliche und 0,53 % unverdauliche Eiweißkörper, sowie 1,86 % Nichtprotein), 57,40 % Kohlenhydrate (davon 57,40 % direkt reduzierender, als Maltose berechneter Zucker, 5,16 % Rohrzucker, 14,88 % als Dextrin berechneter Nichtzucker, 2,19 % Stärke, 4,89 % Pentose und 0,63 % Rohfaser). Der Gehalt an Phosphorsäure (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) betrug 0,5836 %.<sup>5</sup>

1. Chem.-Ztg. 1905, 11. 2. Apoth.-Ztg. 1905, 576. 3. Pharm. Ztg. 1905, 387; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, II, 746. 4. Med. Klinik 1905, 1042. 5. Pharm. Centralh. 1905, 653.

*Über Ovumin.* Unter dem Namen Ovumin bringt die Ovumin-Gesellschaft in Hannover ein Nahrungsmittel in den Handel, das aus getrocknetem Speiseei bestehen soll und nach Lauenstein<sup>1</sup> bei der Untersuchung folgende Zahlen ergab: Eiweißstoffe 11,59, Fett 2,52, Mineralbestandteile 1,82, Extraktstoffe 71,09, Feuchtigkeit 12,85, Rohfaser 0,13, Gesamtphosphorsäure 0,175, Lecithinphosphorsäure 0,0784. Eine Nachprüfung lehrte, daß das Ovumin zum größten Teil aus Maismehl besteht, das gelb gefärbt worden ist. Es enthält 65 % Stärke (nach Märcker und Morgan), keine Konservierungsmittel.

*Romarin*, ein Kraft-Nährpulver, ist nach Aufrecht<sup>2</sup> ein weißes, aromatisch riechendes, alkalisch reagierendes Pulver, das aus 6,8 % Eiweiß, 0,08 % Fett (Ätherextrakt), 46,12 % Rohrzucker, 4,16 % Stärke, 36,37 % Salzen und 6,47 % Wasser besteht. Die Salze sind vorwiegend Alkalikarbonate, Phosphate und Natriumchlorid neben Sulfaten, Calciumoxyd und Magnesia.

*Entbittern von Hefenextrakt durch Oxydationsmittel.* Das Verfahren besteht darin, daß die Extrakte mit einer Sauerstoff abgebenden Substanz, also einem Oxydationsmittel, behandelt werden. Hierbei tritt wahrscheinlich infolge einer Verharzung der gelösten Bitterstoffe eine Fällung ein; die ausgeschiedene Bittersubstanz wird durch Filtrieren entfernt. Als Oxydationsmittel können Ozon, Sauerstoff im Entstehungszustande und Superoxyde verwendet werden. Verwendet man Permanganat oder Baryumsuperoxyd, so müssen die in der Lösung bleibenden Rückstände auf bekanntem Wege entfernt werden. Als besonders brauchbar hat sich Wasserstoffsuperoxyd erwiesen. Man dampft das erhaltene Hefenextrakt etwa zur Hälfte ein, fügt auf je 1 kg festes berechnetes Extrakt 60–100 cm Wasserstoffsuperoxyd hinzu und kocht noch eine Weile. Die entstehenden Niederschläge sind ziemlich schwer filtrierbar, und es empfiehlt sich, sie nach bekannten Klärverfahren, z. B. mittels Eiweißes, zu entfernen. D. R.-P. 157626. M. Elb, Dresden-Löbtau<sup>3</sup>.

*Über Winthers Nährsalze* berichtete F. Zernik<sup>4</sup> auf Grund der von ihm erhaltenen Untersuchungsbefunde, daß 1. das *Echte hygienische Nerven-salz* nicht aus neutralem Natriumammoniumphosphat besteht, wie vom Darsteller Hygienisch-chemisches Laboratorium A. Winther & Co. in Lörrach (Baden) angegeben, sondern ein Gemisch von Natrium- und Ammoniumphosphat ist; 2. das *Echte hygienische Nährsalz I* angeblich Natrium, Kalium, Ammonium und Magnesium gebunden an Kohlen-, Phosphor- und Schwefelsäure enthalten soll; gefunden wurden Natrium 29,25 %, Kalium 0,9 %, Ammonium 0,12 %, Kohlensäure 3,1 %, Schwefelsäure 37,4 % (SO<sub>4</sub>), Phosphorsäure 10,3 % (PO<sub>4</sub>), außerdem Chlor 6 % und geringe Mengen Weinsäure, nicht dagegen Magnesium; die Säuren waren vorzugsweise an Natrium gebunden; 3. das *Echte hygienische Nährsalz II* angeblich Kalk, Natrium, Magnesium, Kalium, Mangan, Eisen (an Eiweiß gebunden), Kieselsäure, Ammonium, gebunden an Phosphor-, Kohlen-, Schwefel- und Weinsäure enthalten soll; außer den genannten Bestandteilen wurde noch Chlor gefunden; 4. das *Echte hygienische Nährsalz III* (Kindersalz) dieselben Bestandteile wie No. II in gemildeter Form enthalten soll; dasselbe enthielt 21 % Milchzucker und die Bestandteile des Nährsalzes II zum Teil in geringerer Menge; 5. die *Echte Schmeizer Nährsalz-Milchschokolade, Schutzmarke Dr. Winther* außer reichlichem Fett, die gewöhnlichen Schokoladenbestandteile und das Nährsalz II nachweisbar enthielt. Außerdem wurde darauf hingewiesen, daß der Karlsruher Ortsgesundheitsrat vor diesen Präparaten öffentlich gewarnt hat.

1. Pharm. Centralh. 1905, 682.

2. Pharm. Ztg. 1905, 227.

3. Apoth.-Ztg. 1905, 39.

4. Ebenda 768.

**Gemüse, Konserven und Konservierungsmittel.**

*Untersuchung gefrorener Kartoffeln (Chuño) aus Bolivien;* von E. Parow<sup>1</sup>. Das Kartoffelprodukt Chuño ist eine Dauerware, die namentlich in Bolivien hergestellt wird durch Gefrierenlassen der Kartoffeln und gleichzeitiges Austrocknen an der Luft bis auf einen Wassergehalt von etwa 15 %. Das untersuchte Produkt enthielt 14,54 % Wasser, 6,00 % Protein, 0,52 % Fett, 74 % stickstofffreie Extraktstoffe, 1,65 % Rohfaser und 2,84 % Asche.

*Einiges über gewässerten Spargel;* von Haupt<sup>2</sup>.

*Zur Kenntnis der Bestandteile des Spargels;* von E. Winterstein<sup>3</sup>.

*Über konservierte Nahrungsmittel;* von Schmidt-Nielsen<sup>4</sup>. Die Behauptungen Ekelöfs, daß nennenswerte chemische Hydrolysen in konservierten Nahrungsmitteln stattfinden, wurden vom Verf. bestritten, ebenso, daß autolytisch gebildete Produkte toxisch wirken können, wenn sie normal dem Darne angehören. Daß sterilisierte Nahrungsmittel auf die Dauer schädlich wirken, schreibt Verf. den durch die Konservierung und Zubereitung verschwundenen biologischen Faktoren (Enzymen, Antikörpern und Bakterien) zu.

*Studien über verdorbene Gemüsekonserven;* von J. Belser<sup>5</sup>.

*Über den Nachweis von Kupfer in Gemüsekonserven;* von G. Riess<sup>6</sup>. Verf. empfiehlt den Nachweis des Kupfers in den Gemüsekonserven in bekannter Weise mit Hilfe eines blanken Eisennagels zu führen. Man zerquetscht die zu untersuchenden Konserven, gibt das gleiche Volumen Wasser und auf je 500 ccm etwa 15 Tropfen konz. Salzsäure und dann einen blanken Nagel hinzu; es zeigt sich nach ein bis zwei Tagen deutlich der Kupferniederschlag auf dem Eisen. Nur bei einer kupferhaltigen Probe Gurken gelang es nicht, das Kupfer auf diese Weise nachzuweisen.

*Über die Zusammensetzung unreifer Erbsen und konservierter Erbsen;* von H. Frerichs und G. Rodenberg<sup>7</sup>. Verff. untersuchten 11 Proben frischer unreifer Erbsen und 7 Proben Konservenerbsen. Der Gehalt der jungen Erbsen an Zucker schwankt ganz erheblich, es läßt sich daher aus der Bestimmung des Zuckergehaltes der Konserven die Frage, ob ein Zuckerzusatz stattgefunden hat, nicht entscheiden. Um festzustellen, ob bei etwaigem Zuckerzusatz der Zuckergehalt der Brühe und derjenige der Erbsen sich nach einiger Zeit ausgleicht, wurden Proben von Erbsen von einem Fabrikanten mit verschieden hohem Zuckerzusatz in üblicher Weise konserviert, wobei sich ergab, daß nach mehreren Tagen ein Ausgleich noch nicht stattgefunden hatte. Wenn nach längerer Aufbewahrung ein Ausgleich nicht stattfindet, so läßt sich ein etwaiger Zuckerzusatz durch Bestimmung des Zuckergehaltes der Erbsen und der Brühe erbringen. Die in den jungen Erbsen enthaltene Zuckerart ist nach den Verffn. ausschließlich Saccharose.

1. Zeitschr. f. Spiritusind. 1905, 405. 2. Pharm. Centralh. 1905, 661.

3. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 411. 4. d. Biochem. Centralbl. 1905, 595. 5. Arch. f. Hygiene 1905, 107; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, II, 365. 6. Arb. a. d. kaiserl. Ges.-Amt. XXII, 663. 7. Arch. d. Pharm. 1905, 675.

*Über gefärbte Gemüsekonserven* berichtete A. Reinsch<sup>1</sup>. Verf. fand in zwei Proben grüner Erbsen einen grünen Teerfarbstoff. Auch gelbe Erbsen waren verschiedentlich mit einem Teerfarbstoffe gelb gefärbt und in einigen Fällen mit Specksteinpulver versetzt.

*Studien über Konservenfleisch*; von Carlinfanti und Manetti<sup>2</sup>. Verff. studierten das Verhalten von Konservenfleisch aus Casaralta den Verdauungsfermenten gegenüber und beim Erhitzen, indem sie einerseits die Stickstoffmenge bestimmten, welche durch die künstliche Magenverdauung in lösliche Produkte verwandelt wurde, andererseits untersuchten, welche Veränderungen durch einstündiges Erhitzen im Wasserdampfe bei 120,5° in dem Büchsenfleisch hervorgerufen werden. Es ergab sich, daß durch die Erhitzung weder die von anderen Autoren beobachteten Veränderungen der Nährstoffe bedingt werden, noch eine neue Substanz gebildet wird, welche den Widerwillen und die physiologischen Folgen einer länger dauernden Ernährung mit Konserven zu erklären imstande wäre. Die geringere Verdaulichkeit, welche beobachtet wurde, führen Verff. auf die Zerstörung der natürlichen Fermente des Fleisches durch die Wärme zurück. Zur Erklärung des Widerwillens, welcher durch längeren Genuß hervorgerufen wird, ziehen Verff. den hohen Fettgehalt (21,21—47,37 pro 100 Trockensubstanz) und die Art der Anhäufung des Fettes in den Büchsen heran.

*Verfahren zur Herstellung von Fleischkonserven*; D. R.-P. 167852 von Dr. R. Krause und Dr. R. Lenk. Zwecks Herstellung der Fleischkonserven werden die geschlachteten Tiere oder deren Teile bei Temperaturen von 0 bis 20° im Vakuum eventuell bei Gegenwart wasserabsorbierende Stoffe wie Chlorcalcium, Schwefelsäure etc. getrocknet, um das Fleisch gegen Fäulnis zu schützen und unbegrenzt haltbar zu machen. Ein Teil des natürlichen Wassergehaltes kann auch vor dem eigentlichen Trocknen durch Auspressen, Zentrifugieren oder auf ähnliche Weise entfernt werden und der erhaltene Fleischsaft weitere Verwendung finden<sup>3</sup>.

*Über eine nicht bakterielle Ursache für die Auftreibung von Fleischkonservenbüchsen*; von E. Pfuhl und Wintgen<sup>4</sup>. Verff. hatten Gelegenheit, aufgetriebene Büchsen zu beobachten, bei denen die Gasbildung nach Einwirkung von Bruttemperatur nicht zunahm. Es handelte sich dabei um Büchsen, die vor 2½ Jahren zu Versuchszwecken aus galvanisch schwach verzinnem Blech gezogen worden waren. Die bakteriologische Untersuchung ergab, daß der Inhalt der aufgetriebenen Büchsen keimfrei war. Das Aussehen des Büchseninhaltes war tadellos, der Geruch und Geschmack des Inhaltes einiger Büchsen etwas metallisch, so daß der Genuß des Fleisches von manchen Personen zurückgewiesen wurde. War der metallische Geruch und Geschmack weniger ausgesprochen, so

1. Ber. d. städt. Unters.-Amtes Altona 1904, 21. 2. Arch. di farmac. sperim. e scienze affini Bd. IV, H. 7. 3. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, II, 357. 4. Zeitschr. f. Hygiene 1905, Bd. 52, 144 und Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, II, 757.



wurde das Fleisch gegessen und gut vertragen. Die Reaktion des Inhaltes war in einzelnen Büchsen alkalisch, in anderen amphoter. Die Untersuchung des Gases aus drei Büchsen ergab einen Wasserstoffgehalt von 66,7—84 %. Methan und Kohlensäure waren nicht vorhanden. Sauerstoff wurde in zwei weiteren Büchsen zu 3,5 und 1 % gefunden. Das Gas bestand demnach aus Wasserstoff, dem kleine Mengen Luft beigemischt waren, die beim Falzen in die Büchsen gelangt war. Bei Besichtigung der Büchsen bemerkte man an der stark angegriffenen Innenfläche der Wandung weißliche, körnige Gebilde, die an der Luft schnell graublau wurden. Durchschnittlich konnten aus jeder Büchse 0,1—0,2 g davon gewonnen werden. Am Boden und Deckel der Büchsen befand sich der Ansatz niemals. Er bestand aus 56,78 % Eisenoxydul, 0,82 % Zinn und 41,76 % Phosphorsäureanhydrid, war also phosphorsaures Eisenoxydul.

*Über mehlhaltiges Corned Beef*; von H. Matthes<sup>1</sup>. Verf. konnte in einem Corned Beef, das als »Extra prima Qualität, feinste schnittfeste Ware« feilgeboten wurde, einen Mehlezusatz von 1,5 % nachweisen. Der Mehlezusatz bezweckt in diesem Falle den einzelnen Fleischstücken einen Zusammenhalt zu geben und so den Anschein zu erwecken, als sei erstklassiges Fleisch, dem allein von Natur die genügende Bindekraft »zur Schnittfähigkeit« als Konserve zukommt, verwendet worden. Im Interesse der Haltbarkeit ist der Mehlezusatz zu Fleischkonserven durchaus verwerflich.

*Die Einwirkung einiger Konservierungsmittel auf die Wirksamkeit der Verdauungsenzyme*; von T. M. Price<sup>2</sup>.

*Einfluß der Borsäure auf den menschlichen Organismus*; von H. W. Wiley<sup>3</sup>. Verf. kam auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Ergebnis, daß sowohl Borsäure, wie Borax, wenn sie fortlaufend in kleinen Gaben für einen langen Zeitraum, oder wenn sie in großen Gaben für kurze Zeit gegeben werden, Störungen des Appetits, der Verdauung und des Allgemeinbefindens herbeiführen.

*Über den Nachweis der Borsäure*; von G. Fendler<sup>4</sup>.

*Über den Nachweis der Borsäure durch Dr. G. Fendler*; von M. Fritzsche<sup>5</sup>.

*Für den Nachweis kleinster Mengen Borsäure* empfiehlt A. Goske<sup>6</sup> eine Abänderung des Verfahrens gemäß der Anlage D der Ausführungsbestimmungen zum Fleischbeschaugesetz, welche es ermöglicht, noch 0,001 bis 0,0001 % Borsäure mit Sicherheit nachzuweisen. Er bedient sich dabei der Kapillaranalyse, verwendet 20 cm lange und 2 cm breite Streifen vom Kurkumapapier und läßt nach mehrstündigem Eintauchen an der Luft trocknen. Die schwach

1. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 732. 2. Centralbl. Bakteriöl. II. Abt. 1905, 65; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 676. 3. U. S. Depart. of Agric.-Bur. of Chim. Circul. Nr. 15.

4. Apoth.-Ztg. 1905, 757, 765, 777 u. 868.

5. Ebenda 866.

6. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genußm. 1905, II, 242.

angesäuerte Flüssigkeit steigt bis zu einer bestimmten Höhe, bildet dort eine bräunlichrote Zone, in der sich die Borsäure anreichert, und die, nach dem Trocknen mit Sodalösung betupft, sofort Blaufärbung zeigt. Eine Vergleichsprüfung zeigte, daß ganz reine angesäuerte Lösungen letztere Reaktion nicht geben und nur gelbbraune Verfärbung zeigen. Zu beachten ist, daß es auf diesem Wege gelingt, die im Kochsalz so häufig als Verunreinigung enthaltenen unter 0,01 % betragenden Borsäuremengen zu veranschaulichen. Für die praktische Nahrungsmitteluntersuchung scheint sich demnach das amtliche, weniger empfindliche Verfahren mehr zu eignen.

*Zum qualitativen Nachweise der Borsäure in Nahrungsmitteln* empfiehlt O. Mezger<sup>1</sup> folgendes Verfahren, welches den Nachweis mit größerer Sicherheit gestattet: 15 bis 20 g Substanz werden mit Natriumkarbonatlösung durchfeuchtet, getrocknet und verascht. Ein kleiner Teil der Asche wird zum Borsäurenachweis mit Kurkumapapier benützt. Der größere Teil der Asche wird mit 15 bis 20 ccm Methylalkohol in ein Erlenmeyer-Kölbchen gebracht und das Ganze mit einem Rückflußkühler verbunden. Nachdem durch den Kühler von oben etwa 2 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzugegeben und mit Methylalkohol nachgespült wurden, wird das Ganze eine Viertelstunde auf einem Wasserbade von 70° C. erwärmt, nach dem Erkalten Wasserstoffgas durchgeleitet und angezündet.

*Über das Jörgensensche Verfahren der Borsäurebestimmung;* von A. Beythien<sup>2</sup>. Verf. stellte fest, daß bei der Titration der Borsäure unter Zusatz von Glycerin bei der Anwendung von Methylorange und Phenolphthalein die Phosphorsäure entfernt werden muß und die Berechnung der Borsäure mit Hilfe des theoretischen Faktors 1 ccm Normallauge = 62 mg Borsäure zu erfolgen hat. Bei Anwendung von Phenolphthalein allein braucht die Phosphorsäure nicht entfernt zu werden. Für die Berechnung ist diejenige Alkalimenge zugrunde zu legen, welche von der in wässriger Lösung bereits neutralisierten Flüssigkeit nach dem Glycerinzusatz verbraucht wird. Der Wert ist von der Menge der vorhandenen Borsäure und von der Konzentration der Lösung abhängig und beträgt unter den angegebenen Verhältnissen pro 1 ccm Normallauge bei Anwesenheit von 0,1 g Borsäure in 50 ccm etwa 63,29 mg, von 0,1558 g Borsäure in 50 ccm etwa 64,39 mg und von 0,4 g Borsäure in 50 ccm etwa 66,67 mg  $H_3BO_3$ . Der von Jörgensen angegebene Faktor von 73 mg ist zu verwerfen.

*Beitrag zur Bestimmung der Borsäure;* von W. Vaubel und E. Bartelt<sup>3</sup>. Verff. machten darauf aufmerksam, daß bei der Bestimmung der Borsäure mittels des Titrationsverfahrens darauf zu achten ist, daß keine schweflige Säure zugegen ist. Sollte solche vorhanden sein, so muß dieselbe durch Kochen der angesäuerten Lösung am Rückflußkühler entfernt werden.

1. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 243.

2. Ebenda 283. 3. Chem.-Ztg. 1905, 629.

*Über den Borsäuregehalt des Kochsalzes des Handels* berichteten K. Farnsteiner, K. Lendrich, P. Buttenberg, A. Kickton und M. Klassert<sup>1</sup>. Verff. fanden, daß das im Handel befindliche Kochsalz frei von Borsäure ist. Daß, wie von anderer Seite gefunden wurde, das in Italien gewonnene Salz 0,1 % Borsäure enthalten hat, dürfte nach Verff. jedem Gewerbetreibenden die Pflicht auferlegen, sich zu vergewissern, ob das von ihm verwendete Kochsalz den gesetzlichen Anforderungen entspricht.

*Über borsäurehaltiges Kochsalz* berichtete auch R. Hefelmann<sup>2</sup>. Verff. ist der Ansicht, daß, wenn auch Borsäure in geringen Mengen im Kochsalz enthalten ist, diese Menge bei der Prüfung der gesalzenen Fleischwaren kaum eine Reaktion auf Borsäure gibt. Außerdem hat Verff. eine große Anzahl Kochsalzproben auf Borsäure geprüft, aber stets mit negativem Erfolge.

*Über den Borsäuregehalt des Fleisches*; von A. Beythien<sup>3</sup>. Verff. stellte Untersuchungen darüber an, ob durch die Aufnahme von borsäurehaltigen Nahrungsmitteln ein Übergang von Borsäure in das Fleisch festzustellen war. Verff. beobachtete, daß die Kurkumareaktion durchweg schwach eintrat, dagegen nicht die Flammenfärbung. Verff. vermochte nicht zu entscheiden, ob die Kurkumareaktion wirklich von einem Gehalte des Fleisches an Borsäure herrührte.

*Zur Bestimmung der Borsäure in Wein, Bier, Fruchtsäften* u. s. w. empfiehlt K. Windisch<sup>4</sup> folgende Methode: 50 ccm der Flüssigkeit werden mit Kalilauge alkalisch gemacht, auf dem Wasserbade eingedampft, das Extrakt verkohlt und nach dem Auslaugungsverfahren verascht. Die alkalische Asche wird mit wenig heißem Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert, mit Salzsäure schwach, aber deutlich ausgesäuert und zur Vertreibung der Kohlensäure einige Minuten am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten setzt man 5 bis 10 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und titriert mit  $\frac{1}{10}$  N-Barytwasser bis zur deutlichen Rotfärbung. Hierauf gibt man 1—2 g reinen gepulverten Mannit hinzu, wodurch die rote Färbung verschwindet und titriert nunmehr mit  $\frac{1}{10}$  N-Barytlösung bis zur schwachen Rotfärbung. Dann setzt man wieder eine Messerspitze voll Mannit hinzu, verschwindet hierdurch die Rotfärbung, so fügt man Barytlösung hinzu, bis die Rotfärbung wieder auftritt. Dies setzt man solange fort, bis auf weiteren Zusatz von Mannit die schwachrote Färbung beständig bleibt. Jedem ccm  $\frac{1}{10}$  N-Barytlösung, die nach dem Mannitzusatz verbraucht wurde, entsprechen 0,0062 g kristallisierte Borsäure ( $\text{BO}_3\text{H}_3$ ).

*Zur Kenntnis der Ausscheidung der Borsäure*; von E. Rost<sup>5</sup>. Carin, ein Ersatzmittel des Formaldehydes bei der Konser-

1. 5. Bericht über d. Nahrungsmittelkontrolle in Hamburg 1903/4, 36.

2. Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1906, 281.

3. Ber. d. chem. Unters.

Amtes Dresden 1904, 9.

4. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.

1905, I, 659.

5. Arch. intern. Pharmacodyn. Thérap. 1905, 291; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 481.

vierung von Fleisch, besteht aus rund 10 % Hexamethylentetramin, ferner Kochsalz und Salpeter. Da bei der Anwendung dieses Mittels regelmäßig Formaldehyd entbunden wird und letzteres auf diese Weise in das Fleisch gelangt, so ist nach einem Gutachten des Kaiserl. Gesundheitsamtes auf Grund des § 26, Nr. 1, § 27 Nr. 1 und § 28 des Fleischbeschaugesetzes die strafrechtliche Verfolgung herbeizuführen<sup>1</sup>.

*Das Verhalten des Vanillins gegen die Formaldehydproben;* von Ch. H. la Wall\*. Eine Probe Vanille-Eis war verdächtig Formaldehyd zu enthalten, da die Hehnersche Probe wie auch die Reaktionen mit Resorcin-Schwefelsäure und Phenol-Schwefelsäure positiv ausfielen. Indessen gab die Prüfung mit Phenylhydrazin und Phloroglucin, Resorcin-Soda und Salzsäure negative Resultate. Vergleichende Untersuchungen mit Vanillin und vanillinhaltiger Milch bestätigten dies Ergebnis. Um daher nicht irrtümlich auf die Gegenwart von Formaldehyd zu schließen, ist es in solchen Fällen notwendig, eine oder mehrere der letztgenannten Reaktionen anzustellen, die nur mit Formaldehyd, nicht aber mit Vanillin eintreten.

*Über Konservosalz und Wurstbindemittel;* von v. Raumer\*. Verf. machte auf einige arge Mißstände im Fleischereigewerbe aufmerksam. In der bundesrätlichen Bekanntmachung vom 18. Febr. 1902 ist der Zusatz von Alkali und Erdalkalihydroxyden untersagt; man hilft sich aber neuerdings damit, daß man unter dem Namen »Sinodor«, jetzt meist unter anderen Namen, basische Doppelsalze des Calciums und Magnesiums in den Handel bringt, die zwar nicht direkt das verbotene Hydroxyd enthalten, wohl aber dieses bei der infolge ihrer Unbeständigkeit leicht eintretenden Spaltung ergeben. Es befindet sich basisch essigsäures Calcium-Magnesium, sowie basisch-essigsäures Magnesium zum Zwecke der Fleischkonservierung im Handel. 100 T. des letzteren Salzes verbrauchten 45 ccm Normal-Säure. Durch solch alkalische Salze wird die Fäulnis des Fleisches begünstigt, da aber die zuerst entstehenden sauren Fäulnisprodukte neutralisiert werden, so wird der Fäulnisgeruch verdeckt. Es wird mithin eine bessere Beschaffenheit der konservierten Fleischware vorgetäuscht. Verf. tritt für eine scharfe Verurteilung derartiger Zusätze ein. Ebenso wendet er sich gegen die überhandnehmende Verwendung sog. Wurstbindemittel, die ebenfalls zumeist eine mangelhafte, wenn nicht gar verdorbene Beschaffenheit des Ausgangsmaterials der Wurstfabrikation verdecken sollen. Es gelingt, erhöhte Wassermengen durch den Mehlzusatz in die Wurst einzubringen. Der Einwand der Metzger, daß dies nicht der Zweck desselben sei, sondern, daß infolge ungünstiger Fütterungsverhältnisse des Schlachtviehs dem Fleisch die nötige Bindigkeit fehle, erscheint nicht

1. Pharm. Centralh. 1905, 458. 2. Amer. Journ. Pharm. 1905, 892;  
d. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 678. 3. Zeitschr.  
f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 405.

immer zutreffend. Verf. hat nachgewiesen, daß auf einen Zusatz von 3% Mehl ein solcher von 27% Wasser erfolgen kann. Neuerdings werden zumeist Eiweißpräparate zum Zwecke der Wurstbindung verwandt. Solche werden auch als trockene Eiweißkörper im Verein mit den erwähnten Konservsalzen in den Handel gebracht.

*Dr. Göhlers Carnosot.* Das Fleischkonservierungsmittel Carnosot hatte E. Polenske<sup>1</sup> nach der Analyse als ein Konservierungsmittel bezeichnet, das u. a. auch Sand enthielte. Göhler<sup>2</sup> bemerkte hierzu, daß ein Zusatz von verschiedenen wieder löslichen, vorher stark abgedampften Silikatflüssigkeiten zu dem Konservzusatz stattfindet, der die Fleischstücke gewissermaßen mit einer Silikathülle inkrustieren soll, und demnach der Sandbefund auf einem Versehen beruhe. Seit dem diesbezüglichen Verbote findet kein Zusatz von Hexamethylentetramin mehr statt.

Über *Konservierungsmittel für Hackfleisch* berichtete A. Reinsch<sup>3</sup>. Es bestand *Spierit* aus einem Gemisch von Kochsalz und benzoësaurem Natron, *Zeolith* (von Krewel & Co. in Köln a. Rh.) aus Kochsalz, phosphorsaurem und essigsaurem Natron, Fluornatrium war nicht vorhanden. Das *Hacksalz* der Firma zu Seeth in Hamburg war ein Gemisch aus benzoësaurem und phosphorsaurem Natron mit geringen Mengen von phosphorsaurem Kalk.

*Wittenberger Hackfleisch-Schutz* enthielt nach H. Lührig<sup>4</sup> 1,03% Feuchtigkeit, 89,51% Kochsalz, 5,18% Benzoësäure und 3,25% Natriumsulfat.

Über *Konservierungssalze für Hackfleisch*; von H. Matthes und Fr. Müller<sup>5</sup>. Verff. empfehlen für den Nachweis von Borsäure nicht nach empfindlichen Methoden zu suchen, da im Handel Kochsalz mit einem geringen Borsäuregehalt vorkommt und zu unliebsamen Beanstandungen führen kann. Verff. benutzten mit bestem Erfolg die von Riechelmann und Leuscher<sup>6</sup> angegebene Methode zum Nachweise der Borsäure und zur quantitativen Bestimmung das Perforationsverfahren von Partheil und Rose<sup>7</sup>. Das vom Deutschen Fleischer-Verband als nach dem Fleischbeschauengesetz zulässig bezeichnete Konservsalz zu *Seeths Neues Kochsalz* bestand nach den Verff. n aus rund 20% Natriumbenzoat, 75% Natriumphosphat und 5% Aluminiumtartrat und Spuren von Schwefelsäure.

*Fortsetzung der chemischen Untersuchung neuer im Handel vorkommender Konservierungsmittel für Fleisch und Fleischkonserven*; von E. Polenske<sup>8</sup>. Konservsalz für Fleisch bestand lediglich aus Natriumbikarbonat. *Patentiertes, borfreies Dauer-Konservsalz* enthielt 41% Kaliumnitrat, 50% Natriumchlorid, 7,5% Kaliumchlorid, 0,9% Wasser. *Dr. Göhlers Carnosot* enthielt 49% Natriumchlorid, 15,5% Kaliumnitrat, 10% Natriumacetat, 3% Natriumbenzoat, 3% basisches Aluminiumacetat, 3,8% Calciumsulfat und 4,8% Rohrzucker, 0,75% Hexamethylentetramin, 8% Feuchtigkeit, 2% Sand und Spuren von Alkalikarbonaten. *Seethol* enthielt 46% Dinatriumphosphat, 8% Natriumsulfat, 50% Kristallwasser, geringe Mengen von Calciumsulfat, Chloralkalien und Aluminiumacetat. *Purose No. I Konservsalz für Hackfleisch* enthielt 66% Kaliumnatriumtartrat, 11,2% freie Benzoësäure, 5% dextrinartige Substanz, 17% Kristallwasser. *Purose No. II Konservsalz für alle Fleischwaren außer Hackfleisch*: 79,9% Natriumchlorid, 0,6% Kaliumnitrat, 1% Calciumsulfat, 8,8% Benzoësäure, 10% Rohrzucker. *Müllers Hackfleisch-Konservsalz »Brillant«* bestand aus teilweise verwittertem Dinatriumphosphat. *Herkules-Kristall* bestand aus 76% Natriumchlorid, 20% Dinatriumphosphat, 4% Kaliumacetat, 29,7% Kaliumnatriumtartrat,

1. Pharm. Ztg. 1905, 881. 2. Ebenda 921. 3. Ber. d. städt. Unters.-Amtes Altona 1904, 7. 4. Ber. d. chem. Unters.-Amtes Chemnitz 1904, 11. 5. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 541. 6. Dies. Ber. 1902, 556. 7. Ebenda 571. 8. Arb. a. d. Kaiserl. Gesundh.-Amte 1905, 22, 657.

14,7% Natriumbenzoat und 28,3% Kristallwasser. *Hansa-Konservessalz* enthielt 6,3% Natriumnitrat, 49,2% Dinatriumphosphat, 43,7% Kristallwasser. *Dreifaches, nicht rötendes Konservessalz-Erhaltungspulver* bestand aus 76,6% Natriumchlorid, 5% Magnesiumoxyd, 2,3% Magnesiumkarbonat, 10,2% Magnesiumacetat, 1,9% Calciumsulfat. *Einfach rötendes Konservessalz* enthielt 37,2% Natriumchlorid, 57,5% Natriumnitrat, 1,6% Magnesiumoxyd, 1,1% Magnesiumkarbonat, 1,0% Calciumsulfat und 1,4% Wasser. *Odin, bestes flüssiges Konservierungsmittel*, enthielt in 100 ccm 21 g Magnesiumacetat, 0,1 g Magnesiumformiat, 0,2 g Magnesiumoxyd und -karbonat, geringe Mengen von Chloralkalien und von Calciumsulfat. *Erhaltungssalz* »*Erreichte*« bestand aus 28% Natriumchlorid, 42,9% Dinatriumphosphat, 28,6% Kristallwasser und Spuren von Calciumsulfat. *Monguntia, für feinere Wurstsorten*, enthielt 54,5% Natriumchlorid, 26,8% Kaliumnitrat, 8% Natriumkarbonat, 18,5% Rohrzucker, 0,72% Feuchtigkeit und geringe Mengen von Feuchtigkeit. *Cassalin* bestand aus 16,8% Natriumchlorid, 16,8% Dinatriumphosphat, 7,2% Natriumacetat, 10,2% Natriumbenzoat, 5,5% basisches Aluminiumacetat, 18% Zucker und 29,2 Kristallwasser.

Ein *Hydrin* bezeichnetes Konservierungsmittel bestand nach H. Schlegel<sup>1</sup> aus Benzoesäure, Milchzucker, Kochsalz und Natriumphosphat.

Ein als *Konservierungsmittel für Trockenmilch* bestimmtes weißes Pulver bestand nach F. Schaffer<sup>2</sup> aus Natriumbikarbonat und Benzoesäure. — *Kölner Pökelsalz* enthielt neben 62,89% Kochsalz: Kalisalpeter, Rohrzucker und Natriumbenzoat. — *Zeolith* enthielt neben 60,58% Kochsalz: Natriumfluorid, Natriumphosphat, Natriumacetat und Spuren Sulfate, Sand und Staub.

Über einige *Konservierungsmittel* berichtete H. Kreis<sup>3</sup>. *Macinato di Sansa*, als Konservierungsmittel für Viehfutter bestimmt, war Olivenkernmehl. — Ein als *Salpeter* bezeichnetes Konservessalz enthielt 52% Kochsalz.

Über die *Zusammensetzung einiger Konservierungsmittel* berichtete M. Mansfeld<sup>4</sup>. Zwei flüssige Konservierungsmittel bestanden aus Kieselfluorwasserstoffsäure und Kalkwasser, deren Verwendung wohl in der Weise stattfinden sollte, daß z. B. ein Fruchtsaft, mit Kieselfluorwasserstoffsäure versetzt, und ihm dann vor dem Verkochen zu Sirup durch Zusatz von Kalkwasser das Konservierungsmittel als Calciumfluorid entzogen werden sollte. — *Zeolith* bestand aus 55% Kochsalz, 20% Natriumphosphat, 15% Natriumacetat und geringen Mengen Borax. — *Assovia* enthielt 61% Kochsalz, 20% Kalisalpeter, 2,5% Natriumbenzoat und 16% Saccharose.

## Getreide, Mehl, Brot und Backwaren.

Über *Glyceria fluitans*, ein fast vergessenes einheimisches Getreide; von C. Hartwich und G. Häkanson<sup>5</sup>. Verff. untersuchten die Samen von dem allgemein bekannten Grase *Glyceria fluitans*, welches in Mitteleuropa weit verbreitet ist. Verff. fanden in einer Probe 13,54% Wasser, 9,69% Eiweiß, 0,43% Fett, 75,06% Stärke und Zucker, 0,21% Rohfaser und 0,61% Asche. Der niedrige Gehalt an Rohfaser erklärt sich aus dem anatomischen Bau der Samen, da diese fast ausschließlich aus dem Endosperm bestehen.

Der *Hartweizen* wird nach F. A. Norton<sup>6</sup> in den Vereinigten Staaten

1. Ber. d. chem. Unters.-Anst. Nürnberg 1904, 45.

2. Ber. d.

Kantonschemikers, Bern 1904, 9.

3. Ber. d. kanton. Labor. Basel-Stadt

1904, 26 u. 80.

4. 17. Ber. d. Unters.-Anst. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1904/5, 9.

5. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 473.

6. Chem.-Ztg. 1905, Rep. 268.

vielfach angebaut, wo sein an sich schon höherer Proteingehalt unter den dortigen Klima- und Bodenverhältnissen noch zunimmt. Die aus ihm hergestellten Produkte zeigen infolge des Vorhandenseins eines gelben Farbstoffes eine stärkere Färbung als die Produkte des gewöhnlichen Weizens. Der fehlende Pflanzenleim wird durch den besonders hohen Glutengehalt ersetzt. Gute Sorten des Hartweizens sind zur Herstellung von Brot, Makaroni u. dergl. hervorragend geeignet.

*Über Cephalaria Syriaca*; von J. D. Kupsis<sup>1</sup>. *Cephalaria Syriaca* ist ein im Getreide des Kaukasus weit verbreitetes Unkraut, dessen Samen das Mehl und Brot mehr oder weniger blau färbt. Bei der örtlichen Bevölkerung ist diese blaue Farbe beliebt und deshalb wird für die Ausrottung des Unkrautes nichts getan. Die Pflanze ist einjährig, wächst schnell und hat 10—15 Blüten, die jede etwa 20 Samen bringen. Diese haben die Gestalt eines zusammengelegten Sonnenschirmes und sind von bläulicher Farbe. Die Samenhaut ist sehr zähe und im Mehle leicht zu erkennen. Endosperm und Keim sind grünlich, sehr fettreich und sehr bitter. Bei der Extraktion mit Petroläther wurden 22,6%, eines gelben, nicht trocknenden Öles erhalten, bei der Extraktion mit Äther noch 0,185%, Pflanzenwachs, Harz und Chlorophyll. Der Eiweißgehalt beträgt etwa 15%, wovon etwa 2% wasserlöslich und bei 70° C. koagulierbar sind. An stickstofffreien Extraktivstoffen sind 86,375% vorhanden, von denen etwa die Hälfte aus Zucker, Gummi, Pektinstoffen besteht, während Stärke nur wenig vorhanden ist. Ferner wurden noch 11,2% Gerbstoff und 5,85% Asche gefunden; außerdem ließ sich ein Bitterstoff daraus isolieren, der sich aber bei höheren Temperaturen leicht zersetzt und seine Bitterkeit verliert. Der bittere Geschmack ist bereits bemerkbar, wenn zu Weizenmehl 0,5% Cephaliarissamen zugesetzt sind. Bei der Aufbewahrung des Mehles bewirkt der hohe Fett- und Zuckergehalt des Unkrautes eine wesentlich raschere Zersetzung. Die blaue Farbe wird hauptsächlich durch eine Einwirkung des Eisens des Weizenmehles auf die Gerbstoffe des Unkrautes hervorgerufen. Eine Giftigkeit des Cephaliarissamens konnte nicht nachgewiesen werden, aber trotzdem kam Verf. zu dem Schlusse, daß die *Cephalaria* eine unerwünschte Verunreinigung des Mehles verursache und auch als Surrogat in sogenannten Hungerbroten nicht zu empfehlen sei.

*Über trunkenes Getreide* berichtete A. A. Jatschewski<sup>2</sup>. Unter »trunkenem« Getreide versteht man Roggen, dessen Genuß Schwindel, Kopfschmerzen, Erbrechen und Störungen des Sehvermögens hervorruft. Die Körner solchen Roggens sind schlecht entwickelt und stark mit verschiedenen Pilzarten, besonders *Fusarium roseum* bedeckt. Die Krankheit tritt vorzugsweise in feuchten Gegenden, besonders alljährlich im Süd-Ussuriengebiet, zumal in regnerischen Jahren auf. Ihre Bekämpfung ist bisher erfolglos geblieben, ebenso wie die Versuche, den trunkenen Roggen genußfähig zu machen.

*Grützen und Graupen aus geschwefelter Gerste* untersuchte Th. Wetzke<sup>3</sup>. In je 100 g von 6 Proben Grütze oder Graupe wurden 19,7, 38,5, 27,5, 25,2, 14,0 und 37,0 mg schwefiger Säure gefunden. Nach küchenmäßiger Zubereitung wurden (auf 100 g ungekochter Grütze berechnet) in Probe II 8,8, III 0 und VI 8,7 mg schwefiger Säure gefunden.

*Talkum und Tonerde auf Graupen*. Nach Forster<sup>4</sup> werden die Graupen zum Nachweise von Talkum in der von der Knochenmehlanalyse bekannten Weise im Reagensglase mit Chloroform geschüttelt. Der Bodensatz wird mikroskopiert. Hat sich Talkum in größerer Menge abgeschieden, so werden 5 g Graupen in einer

1. Chem.-Ztg. 1905, Rep. 198.  
Chem.-Ztg. 1905, Rep. 165.

2. Rußki Wratsch 1905, 408; d.

3. Ztschr. f. öffentl. Chem. 1905, 23.

4. Ebenda 36.

Platinschale verkohlt und mit Soda und Salpeter geschmolzen. Der Aufschluß wird mit Wasser aufgenommen, die ausgeschiedene Magnesia abfiltriert, ausgewaschen, in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung mit Ammoniak übersättigt. Eine etwa auftretende Fällung (Tonerde) wird abfiltriert, und im Filtrat die Magnesia mit phosphorsaurem Natron gefällt. Aus der gefundenen Magnesia wird die Menge des Talkums berechnet unter Zugrundelegung der Formel  $H_2Mg_3Si_4O_{13}$  für Talkum. Ist die gefundene Menge Talkum sehr klein, so hat sie nur als Gleitmittel zum Polieren gedient; in diesem ist Falle eine Beanstandung nicht auszusprechen. Außer Talkum werden auch andere Poliermittel angewendet. So fand Verf. einen Graupenüberzug, der 22% Tonerde enthielt.

*Den Nachweis des Specksteinpulvers auf Graupen* führen H. Matthes und F. Müller<sup>1</sup> in folgender Weise: 50 g Graupen werden vier- bis fünfmal mit insgesamt 500–600 ccm Wasser durch kräftiges Schütteln schnell abgespült. Die Flüssigkeit wird mindestens 24 Stunden zum Absetzen bei Seite gestellt, die geklärte überstehende Flüssigkeit abgehebert, der Rest eingedampft, gegläht und gewogen. Ein Teil des Rückstandes wird mikroskopisch in Glyzerin untersucht. Der Rest wird dann auf Salzsäure-Unlöslichkeit geprüft, hierauf mit Flußsäure aufgeschlossen und das Magnesium in bekannter Weise nachgewiesen. Als höchste zulässige Specksteinmenge auf Graupen wollen die Verff. 0,2% gelten lassen.

*Über den Specksteingehalt des Reises, der Graupen und der geschälten Erbsen des Handels;* von R. Hefelmann, F. Müller und W. Rückert<sup>2</sup>. Zum qualitativen Nachweise des Specksteins auf Graupen u. s. w. verfahren Verff. in der Weise, daß etwa 5 g Graupen in einem dickwandigen Glasrohr mit 20 ccm Wasser kräftig durchgeschüttelt und die Flüssigkeit samt den Schwebestoffen schnell in ein Probierrohr abgegossen werden. Alsdann fügt man 3 ccm 8%iger Natronlauge hinzu und erhitzt 1 Minute lang zum Kochen. Bei Abwesenheit von Speckstein entsteht eine hellgelbe, höchstens schwach getrühte Lösung des abgeschwemmten Mehles. Die Gegenwart von Speckstein ergibt sich durch einen schnell zu Boden sinkenden, dichten, weißen Niederschlag zu erkennen, der mikroskopisch als Speckstein identifiziert werden kann. Zur quantitativen Bestimmung wurden 5 g Graupen (von Erbsen 10 g) in einem Erlenmeyer-Kölbchen viermal mit je 15–20 ccm Wasser ausgeschüttelt, die Waschwässer schnell in eine tarierte Platinschale gegossen, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand gegläht und gewogen. Zum Reinigen der Platinschale vom fest anhaftenden Speckstein empfiehlt sich Flußsäure. Als Korrektur für die in dem mitabgeschlemmten Mehl enthaltene Asche berechneten Verff. für 5 g Einwage bei Reis 0,4 mg, bei Graupen für 5 g 1,4 mg und bei Schäl'erbsen für 10 g 12 mg.



Verff. teilten die Untersuchungsbefunde von 509 Reisproben, von 168 Graupenproben und von 133 Schälerbsenproben mit.

*Über den Nachweis von Speckstein und Farbstoffen in Graupen und Reis.* Als wenig harmlos faßt v. Raumer<sup>1</sup> das Polieren des Reises mit Speckstein auf. Nicht wie die Reismühlen angeben, um die Ware zu polieren und hierbei an Kraft zu sparen und gleichzeitig die Milben, denen die glatte Oberfläche mehr Widerstand entgegengesetzt, fern zu halten, geschieht der Zusatz von Speckstein, sondern um der Ware den Anschein einer besseren Beschaffenheit zu erteilen. Der Speckstein dient nach dem Verf. dazu, um mit seiner Hilfe und unter Zusatz von Sirup einen blauen Farbstoff auf die Oberfläche des Reises zu bringen, der diesen weißer erscheinen läßt. v. Raumer fand unter 53 Reisproben 40 mit Speckstein polierte, von denen wiederum 25 gleichzeitig mit blauer Farbe behandelt waren. Den Sirupzusatz erkennt man am süßen Geschmack des Reises und an dem Verhalten der wässerigen filtrierten Ausschüttelung gegen Fehlingsche Lösung. Farbstoffe und Speckstein lassen sich leicht mit Chloroform nach Forster (s. oben) abtrennen und unter dem Mikroskop der kryptokristallinische Speckstein sich vom schuppenförmig kristallisierten unterscheiden. Ultramarin und Berlinerblau fallen als blaue Pünktchen auf. Für die quantitative Bestimmung machte Verf. darauf aufmerksam, daß die Anwendung der Forsterschen Methode, welche den Reis veraschen läßt und aus der in der Asche ermittelten Magnesia auf den Speckstein schließt, geradezu falsche Ergebnisse liefert, da die in den Cerealien selbst enthaltenen Magnesiamengen fälschlich als Speckstein mit bestimmt werden, der hierdurch entstehende Fehler beträgt nach Versuchen des Verf.s ungefähr 0,5% zuviel. Verf. tritt daher dafür ein, daß zur Bestimmung des Specksteins die fraglichen Graupen oder der Reis nach Matthes (s. oben) dreimal mit Chloroform ausgeschüttelt, das Chloroform verjagt und der Rückstand gegläht und gewogen werde. Dieser ist direkt Speckstein:  $H_2Mg_3Si_4O_{12}$ . Da, wo Sirup verwandt wurde, ist die Ausschüttelung mit Wasser, wie sie von Hefelmann (s. oben) vorgeschlagen wurde, vorzuziehen.

*Über das Polieren von Reis;* von C. H. Cribb und P. A. E. Richards<sup>2</sup>. Verff. fanden, daß die meisten polierten Reissorten sich von den unpolierten durch den hohen Gehalt an Asche und namentlich durch deren unlösliche Bestandteile unterscheiden. Während die Asche des unpolierten Reis nur Spuren von unlöslichen Bestandteilen enthält und 9—11% Magnesia (MgO) in löslicher Form, bildet beim polierten Reis der unlösliche Teil stets mindestens 40% der Gesamtasche und besteht hauptsächlich aus Magnesia und Kieselsäure.

*Über Glutenbestimmung in Mehle* berichtete E. Fleurent<sup>3</sup> auf Grund langjähriger Erfahrungen und schlug folgendes Verfahren

1. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, 744.  
1905, 40.

2. Analyst  
8. Journ. de Pharm. et de Chim. 1905, XXI, 511.

vor, um gleichwertige Analysen zu erhalten: Das Waschwasser muß eine Temperatur von 16° haben; in 1 l müssen 0,1 g Kalk enthalten sein und zwar wenigstens zu  $\frac{8}{10}$  als Bikarbonat. Das Kneten muß 10 oder 11 Minuten dauern, das Nachwaschen 2 oder 3 Minuten, so daß die ganze Operation in 13 Minuten beendet ist. Das Gluten muß bei 100–105° getrocknet werden.

*Die Prüfung von Weizenmehl für Handelszwecke*; von H. Snyder<sup>1</sup>.

*Die Feinheitsbestimmung der Mehle*; von N. Wender<sup>2</sup>. Aus Wasserstoffperoxyd vermögen die im Mehle enthaltenen Katalasen Sauerstoff abzuspalten, und der entweichende Sauerstoff läßt sich messen. Die Größe der Sauerstoffentwicklung nimmt in folgender Reihe zu: Stärke, Kleber, Mehl, ganze Körner, Malzkeimlinge, Getreideschrot, Kleie. 100 g Mehl mit 85 ccm 12 Vol.-%iger Wasserstoffperoxydlösung behandelt ergeben folgende Mengen Sauerstoff: Weizenmehl No. I 169 ccm, Weizenstärke 8 ccm, Weizenkleie 342 ccm, Roggenmehl No. 0 153 ccm, Roggenkleie 330 ccm, Maismehl (frisches) 389 ccm, Maismehl (einjähriges) 392 ccm, Maismehl (dreijähriges) 369 ccm, Buchweizenmehl 304 ccm, Bohnenmehl 280 ccm. Die Weizenmehltypen No. 0 bis 7 $\frac{1}{2}$  ergaben in obiger Weise behandelt folgende Sauerstoffmengen:

Nummer . . .	0	1	2	3	4	5	6	7	7 $\frac{1}{2}$
Sauerstoff in ccm	64	86	92	140	159	164	190	241	243.

Dieselben Versuche wurden auch gewichtsanalytisch mit gutem Ergebnisse ausgeführt, so daß zu hoffen steht, daß sich die neuen »Sauerstoffzahlen der Mehle« in die Praxis einführen werden.

*Über die Konservierung der Mehle durch Kälte*; von Balland<sup>3</sup>.

*Einfluß der Bestandteile des Weizenmehles auf die Extraktion des Klebers und die Broterzeugung*; von Lindet und L. Ammann<sup>4</sup>.

*Über die Bestimmung der Bestandteile des Klebers*; von Ph. Macfarlane<sup>5</sup>.

*Über die Zusammensetzung des Gliadins des Weizenmehles*; von E. Abderhalden und Fr. Samuely<sup>6</sup>. Verf. hydrolysierten ein Präparat, das 0,68% Asche und 11,5% Wasser enthielt. Die Menge der nach dem Kochen mit Salzsäure ausgefallenen Huminsubstanzen betrug 12%. Nach Abzug dieser Werte ergibt sich: Glycocoll 0,68%, Alanin 2,66%, Aminovaleriansäure 0,83%,  $\alpha$ -Prolin 2,4%, Leucin 6,0%, Glutaminsäure 27,6%, Asparaginsäure 1,24%, Phenylalanin 2,6%, Serin 0,12%, Tyrosin 2,37%, Tryptophan ca. 1% als Minimalzahlen. Von Diaminosäuren: Arginin 3,4%, Histidin 1,7%. Lysin fehlt.

*Die Untersuchung eines mit Sägespänen gefälschten Maismehles* hat Monnier<sup>7</sup> in folgender Weise vorgenommen: Qualitativ war die Verfälschung leicht nachzuweisen, aber die quantitative Bestimmung derselben machte bei dem großen Gehalte des Mehles an Spelzen und anderen verholzten Teilen Schwierigkeiten, weil eine Unterscheidung durch die Phloroglucinreaktion unmöglich war. Verf. fand aber, daß durch eine Färbung mit Pyrrol und Salzsäure das Ziel erreicht werden konnte. Zu diesem Zwecke ließ er reines Maismehl und Sägespäne durch die gleiche Mühle gehen, mischte

1. Journ. Amer. Chem. Soc. 1905, 1068; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, II, 296.

2. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.

1905, 747. 3. Compt. rend. 1904, 473; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 530.

4. Annal. chim. analyt. 1905, 454.

5. Transact.

of the Royal Soc. of Canada 1905/6, 11. Sect. III, 17; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 223.

6. Ztschr. f. physiol. Chem. 1905, 44, 276.

7. Chem.-Ztg. 1905, 334.

die beiden gleich feingemahlenen Substanzen in Verhältnissen von 1—10% und färbte die Mischungen mit Pyrrol und Salzsäure. Dann wurde das verfälschte Mehl durch dieselbe Mühle geschickt, auf dieselbe Weise gefärbt und mit den Kontrollproben verglichen.

*Zum Nachweis von Sägespänen im Mehl* empfiehlt P. Pagani<sup>1</sup> das zu untersuchende Mehl dünn auszubreiten, festzudrücken und mit einer schwach essigsäuren 0,2%igen Lösung von Diphenylamin zu befeuchten. Vorhandene Holzteilchen nehmen eine orangefarbene Farbe an. Die Reaktion tritt auch bei Brot mit 3% Holzmehlzusatz ein.

*Über die Ausnutzbarkeit von Leguminosenmehlen;* von M. Wintgen<sup>2</sup>. Die Ergebnisse dieser Arbeit faßt W. in folgenden Sätzen zusammen: 1. Die im Großbetriebe hergestellten Leguminosenmehle werden besser ausgenutzt, als die im Haushalte aus ganzen Früchten zubereiteten Speisen. 2. Die Erbsenmehle werden wesentlich besser, als Bohnen- und Linsenmehle ausgenutzt. 3. Die Erbsenmehle besaßen allerdings durchgängig niedrigeren Kleiegehalt, als die Bohnen- und Linsenmehle, so daß die bessere Ausnutzung wenigstens teilweise hiermit in Verbindung gebracht werden muß. 4. Mehle gleicher Fruchtart und Herkunft zeigen ebenfalls Abweichungen im Kleiegehalt und damit ungleiche Ausnutzung. 5. Die Art der Aufschließung der Früchte vor ihrer Vermahlung — Dämpfen im eigenen Fruchtwasser, Rösten mit Dampf, Rösten über freiem Feuer — beeinflusst Geschmack und Aussehen der Mehle, dagegen anscheinend nicht ihre Ausnutzungsgröße. 6. Die durch Rösten aufgeschlossenen ungarischen Mehle wurden weniger wohlschmeckend gefunden als die nach anderen Verfahren hergestellten.

*Herstellung eines entbitterten Mehles und einer bitterstoffhaltigen Stärkewegung aus Roßkastaniensamen.* Man zerkleinert die Samen, rührt das Mehl mit der vierfachen Wassermenge an und erhitzt bis zur Verkleisterung der Stärke des Mehles. Sodann digeriert man den dicken Brei mit soviel Malz bei 50—60°, daß die Stärke in spätestens 10 Minuten verflüssigt ist, und preßt sofort von dem Rückstande ab. (Wartet man mit dem Auspressen länger, so gerinnt das Ganze zu einer schleimigen Gallerte.) Oder man erhitzt einen Teil Samenpulver mit 2 Teilen Wasser unter 8 Atmosphären Überdruck 3 Stunden lang, preßt heiß vom Ungelösten ab und wäscht dieses mit wenig heißem Wasser aus. Es hinterbleibt ein geschmackloses Mehl, das sehr reich ist an Fett und Stickstoffsubstanzen (von jedem etwa 18%) und ferner Zellulose und phosphorsaure Salze enthält. Die Ausbeute an Rückstand beträgt etwa den dritten Teil der angewendeten Samen. Die abgepreßte Flüssigkeit bildet ein billiges Klebemittel oder kann für Gärzwecke benutzt werden. D. R.-P. 157559. Dr. E. Laves und A. Flügge, Hannover<sup>3</sup>.

*Die Bestimmung des spezifischen Gewichts der Stärke,* das von Saare für Kartoffelstärke zu 1,65 festgestellt worden ist, wurde von Parow und Ellrodt<sup>4</sup> auch bei anderen Stärkearten ausgeführt. Die Getreidestärken, Reis, Mais, Weizen, hatten nach diesen Untersuchungen ein spezifisches Gewicht von 1,60, das der Kartoffelstärke wurde mit 1,65 bestätigt.

*Über die Erreger des Fadenziehens beim Brote;* von Fr. Fuhrmann<sup>5</sup>. Verf. hat in fadenziehendem Brote eine von den bisher beschriebenen Arten anscheinend verschiedene Bakterienart gefunden, die er *Bakterium panis* nannte.

*Den Nachweis des Maismehles im Brot* führt man nach Vinc.

1. Giorn. di farm. 1905, 5; d. Pharm. Centralh. 1905, 821. 2. Apoth.-Ztg. 1905, 422. 3. Ebenda 47. 4. Chem.-Ztg. 1905, 216. 5. Centralbl. Bakteriologie. II. Abt. 1905, 885 u. 538.

Celli<sup>1</sup> zweckmäßig mikroskopisch. Verf. benutzte die verschiedenen Eigenschaften der beiden Arten von Stärkekörnern im Maiskorn. Der Hauptunterschied zwischen den beiden in jedem Korn enthaltenen Maisstärkesorten liegt darin, daß die des hornigen Nährgewebes mit Wasser auf 105° erhitzt nicht völlig verquellen, sondern ihren Spalt und ihre Umrisse erhalten zeigen, die des Mehliendosperms sich umgekehrt verhalten. Zum Nachweise weicht man 25 g von leicht gebackenem Gebäck 6 Stunden in Wasser auf und wäscht auf einem leinenen Tuche im dünnen Wasserstrahle aus, bis das Waschwasser klar abfließt. Das zurückbleibende Gluten wird vorsichtig für sich im dünnen Strahle weiter gewaschen und das Waschwasser hiervon, welches die fraglichen Maisstärkekörner neben größeren Getreidestärkekörnern enthält, wird absetzen gelassen. Bei Brot macht man einen Teig aus 100 g mit 50 ccm Wasser durch Kneten in einem Mörser und läßt ihn mehrere Stunden stehen. Alsdann verfährt man wie vorher.

*Farbstoffe aus nährenden Gebäcken* empfiehlt G. Possetto<sup>2</sup> auf folgende Art auszuziehen: In einem Halbliter-Gefäß werden etwa 300 ccm Wasser zum Kochen erhitzt, 5 ccm Ammoniakflüssigkeit und 50 ccm Alkohol zugesetzt. Dann werden plötzlich je nach der Stärke der Färbung 80–100 g des gefärbten Gebäckes unter Umrühren dazu getan. Nach kurzer Zeit wird das Gemisch gelb. Nach 5 Minuten wird das Kochen beendet, die Flamme entfernt und 20 ccm kaltes Wasser zugesetzt. Bald setzen sich die Stärke u. dergl. ab. Man gießt in ein gleich großes Gefäß ab, säuert nötigenfalls etwas an und hängt ein Stück weißen Wollstoff hinein. Er nimmt sehr schnell den Farbstoff auf, wenn man die Masse wieder zum Kochen bringt. Er kann nach dem Herausnehmen und Auswaschen durch Kochen mit Ammoniak enthaltend dem Wasser entfärbt werden. In letzterem ist dann der Farbstoff genügend konzentriert enthalten, um mit ihm die nötigen Versuche zur Feststellung seiner Eigenart anzustellen.

*Verfahren zur Herstellung eines kaseinhaltigen Brotes*, D. R.-P. 156797; von Ch. A. Heudebert, Nanterre. Zur Bereitung dieses Brotes wird ein Teig aus an Gluten reichem Mehl, Hefe und Wasser hergestellt, den man 2 Stunden treiben läßt, dann wird ein Gemisch von demselben Mehl, Salz und Kasein (am besten in Form von Plasmon) darunter gearbeitet und nach erneutem Gären gebacken<sup>3</sup>.

*Verfahren zur Herstellung einer kohlehydratarmen Backware von Brotgeschmack*, D. R.-P. 161232, von P. Bergell<sup>4</sup>: Durch Verbacken der Rückstände von Getreidekleie oder Getreideschrot, die durch Behandeln mit stärkelegenden Fermenten und Auswaschen in bekannter Weise von ihrem Stärkegehalt befreit sind, zusammen mit Kleber oder anderen geeigneten Eiweißstoffen.

*Über den Nachweis von Farbstoffen in Nudeln*; von A. L. Winton, E. M. Bailey, A. W. Ogden und K. G. Barber<sup>5</sup>.

1. Rev. intern. des falsific. 1905, 11. 2. Giorn. di Farmac., di Chem. 1905, 200; d. Pharm. Centralh. 1905, 475. 3. Pharm. Centralh. 1905, 475.  
4. Biochem. Centralbl. 1905, 503. 5. Jahresber. d. Landw. Vers.-Stat. Connecticut 1904, Teil II, 138; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 36.

Verf. gaben für den Nachweis von Farbstoffen in Nudeln folgendes analytisches Schema:

- I. Alkohol (95 %ig) wird beim Ausschütteln gelb gefärbt,
  - A. Ein in die konzentrierte alkoholische Lösung eingetauchtes und dann getrocknetes Filtrierpapier wird beim Befeuchten mit verdünnter Borsäure-Salzsäurelösung und darauffolgendem Trocknen kirschrot, auf nachfolgendem Zusatz von Ammoniak blauschwarz: Kurkuma.
  - B. Die kirschrote Farbe mit Borsäure-Salzsäure oder die blauschwarze mit Ammoniak treten nicht ein.
    1. Die nach dem Verdampfen des Alkohols zurückbleibende gelbe Farbe ist in Wasser löslich; die Lösung wird zum Teil durch Salzsäure entfärbt: Nitrofarbstoffe.
    2. Die nach dem Verdampfen des Alkohols zurückbleibende gelbe Farbe ist in Wasser unlöslich: Eifarbstoff.
- II. Alkohol wird beim Ausschütteln nicht gelb gefärbt, dagegen wird eine Mischung von 10 Teilen 95 %igem Alkohol und 1 Teil konzentrierter Schwefelsäure orange gefärbt. Ein mit dieser Lösung getränktes Filtrierpapier wird beim Trocknen bei Zimmertemperatur rosarot: Azofarbstoffe (Tropaeolin).

*Zur Beurteilung von Eierteigwaren;* von E. Lepère<sup>1</sup>. Verf. stellte eingehende Untersuchungen über den Rückgang der Lecithinphosphorsäure an. Verf. schloß sich den Ausführungen Jaeckles<sup>2</sup> an und stellte die Bedeutung der alkohollöslichen Phosphorsäuremenge bei den Eierteigwaren in den Hintergrund zu Gunsten von Gesamphosphorsäure und Ätherextrakt. Es bleibt mit Hilfe von Ätherextrakt, Gesamphosphorsäure und Cholesterinprobe auch ferner möglich, sich durch das Gesamtbild der Analyse ein Urteil über den Ei Gehalt einer Eiernudel zu bilden. Bei seinen Versuchen hat Verf. stets auch den Lecithinphosphorsäuregehalt seiner Ausgangsmaterialien, des Weizengrieses und der Eiernischung bestimmt. Bei den Ätherextraktbestimmungen fanden sich durchschnittlich höhere Werte als sie Juckenack angibt, eine Tatsache, die auch Lührig und Jaeckle beobachtet haben. Der Lecithinphosphorsäuregehalt des Eies steht übrigens in keinem festen Verhältnis zu seiner Größe. Ganz auffällig stärker ist der Rückgang der Lecithinphosphorsäure bei den Wassernudeln (32—50 %) im Verhältnis zu den Eiernudeln, wo er bei höchstens 12 % der vorhandenen Gesamtlecithinphosphorsäure zum Stillstand zu kommen scheint.

*Zur Bereitung von Eierteigwaren.* Jaeckle<sup>3</sup> hat bei seinen nur mit ungeeignetem Material unternommen Versuchen eine nicht unerhebliche Zersetzung der Lecithinphosphorsäure, die als solche beim Alterungsprozesse verschwindet, feststellen können, woran er die Schlußfolgerung knüpfte, daß die bisherigen Grundsätze für die Beurteilung des Ei Gehaltes in Eiernudeln ernstlich erschüttert seien. Lührig<sup>4</sup> trat dem in seiner neueren Arbeit

1. Ztschr. f. öffentl. Chem. 1905, 250.  
u. Genußm. 1906, I, 204.

3. Ebenda.

2. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.-  
4. Ebenda 1905, II, 153.

entgegen. Er wies darauf hin, daß man einmal nicht allein die Lecithinphosphorsäure für die Beurteilung heranziehen solle, dann aber auch, daß in Wirklichkeit, wenn man die Abnahme der Lecithinphosphorsäure in mg betrachtet, diese nicht so erheblich sei, um das Gesamtanalysenbild, welches eine Eierteigware etwa 1 Jahr früher bot, wesentlich zu verschieben. Nach dem jetzigen Stande der Sache läßt sich, ob nun ältere oder frische Ware vorliegt, der Ei Gehalt in Eierteigwaren mit annähernder Sicherheit feststellen. In besonders augenfälliger Form konnte Lührig das Verschwinden der Lecithinphosphorsäure nur in den gepulvert aufbewahrten Nudeln nachweisen. Die Oberflächenvergrößerung begünstigt also diese Erscheinung offensichtlich.

Über Eierteigwaren berichteten A. Röhrig, W. Ludewig und H. Haupt<sup>1</sup>. Die Untersuchung von 12 dem Handel entnommenen Proben Eierteigwaren hatte folgendes Ergebnis auf Trockensubstanz berechnet:

Bezeichnung	Eifarbstoff	Künstlicher Farbstoff	Bestimmt direkt nach Einkauf		Bestimmt nach $\frac{1}{2}$ jähriger Aufbewahrung in Pulverform	
			Ätherextrakt %	Lecithinphosphorsäure mg in 100 g	Ätherextrakt %	Lecithinphosphorsäure mg in 100 g
Hausmacher-Eiernudeln	0	vorhanden	0,81	14,0	0,67	16,6
Façonnudeln, mittlere	vorhanden	0	2,71	33,2	2,24	37,0
"	0	0	1,95	47,9	1,67	40,8
Eiernudeln . . .	0	vorhanden	1,12	17,8	1,10	17,8
Eierfadennudeln . . .	vorhanden	0	1,58	44,6	1,40	36,3
Eierriebeln . . . .	"	0	2,15	56,0	1,26	47,8
Eiergräupen . . . .	"	0	2,49	39,9	2,24	39,5
Eiernudeln . . . .	0	0	1,29	35,5	0,88	26,8
Eiergräupchen . . .	vorhanden	vorhanden	1,51	47,9	1,46	33,8
" . . . .	0	"	1,05	29,2	0,94	24,2
" . . . .	0	"	0,45	17,2	0,47	10,4
Eierhörnchen . . . .	0	"	0,84	22,9	0,59	16,6

Angaben über das Alter der Proben beim Einkauf liegen nicht vor, es ist jedoch anzunehmen, daß der Phosphorsäure-Rückgang lediglich frische Ware betrifft, während in den älteren der labile Zustand der spaltungsfähigen Lecithinphosphorsäure bereits in einen mehr stabilen übergegangen ist.

*Über Zuckerzwiebäcke;* von L. Nowakowski<sup>1</sup>.

*Die Beurteilung mehlhaltiger Marzipanwaren;* von H. Matthes<sup>1</sup>.

Verf. versteht unter Marzipan lediglich eine Zubereitung aus Mandeln und Zucker unter Zugabe geringer Mengen von Gewürzstoffen. Alle anderen Zusätze oder angeblichen Verbesserungen sind genau anzugeben und zwar in jeder Menge. In Betracht zu ziehen sind hauptsächlich die Zusätze von Mehl in den verschiedensten Formen, der Zusatz von Stärkesirup, die Verwendung von eiweißhaltigen Bindemitteln u. s. w. Der Höchstgehalt an Zucker wäre zweckmäßig ebenfalls festzulegen und zwar auf 35 %.

*Reform-Bäcker-Malz*, welches angeblich die Triebkraft der Hefe erhöhen und dem Gebäck einen höheren Nährwert verleihen sollte, enthielt nach A. Beythien<sup>2</sup> neben 56 % löslichen Stoffen (Maltose) vorwiegend unverändertes Gerstenmehl.

*Verfahren zur Gewinnung eines Produktes aus Albumin, Kasein und Eigelb (als Ersatz für Ei) für Backzwecke.* Das vorliegende Verfahren bezweckt die Herstellung eines neuen technischen Produktes, welches sowohl das Albumin wie das Kasein und das Eigelb in äußerst gleichmäßiger Verteilung enthält. Das Gemisch wird einer mechanischen Verarbeitung unterworfen, wodurch es für die Verwendung für Backzwecke wesentlich verbessert wird. Die anfänglich erhitzte, dann abgekühlte und mit Eigelb vermischte Magermilch ist der Labwirkung entweder garnicht oder nur sehr schwach unterworfen, durch einen geringen Zusatz von Säure kann jedoch die volle Wirkung wieder hergestellt werden. Bei der Behandlung mit Lab schließt das Kasein bei der Gerinnung das bereits vorher geronnene Albumin, sowie das Eigelb in vollkommen gleichmäßig feiner Verteilung in seine Masse ein, wie dies durch mechanische Vermischung der Substanzen nicht zu erreichen ist. Die nun im Zustande von Käse befindliche Proteinmasse wird dann der erwähnten mechanischen Verarbeitung unterworfen, welche den Zweck hat, die Masse durch Verreiben in einen Zustand von weicher Butter oder sehr dicken Rahm überzuführen. Sie wird verhältnismäßig wenig Molken enthalten und ist für den Gebrauch fertig. Um sie vor dem Verderben zu bewahren, entfernt man das Wasser und verreibt die trockene Masse zu feinem Pulver. Nach vorliegendem Verfahren wird das Eigelb durch seine innige Vermischung mit dem Kasein vollkommen haltbar gemacht, ohne an seinen Eigenschaften Einbuße zu erleiden. Es wird nicht ranzig, die bekannten Konservierungsmittel des Eigelbes, wie z. B. Borsäure, Salicylsäure u. s. w. sind überflüssig. D. R.-P. 166 849. Gebr. Schredelseker, Laktowerk Horschheim b. Worms<sup>4</sup>.

*Dr. Oetkers Backpulver* hat Aufrecht<sup>5</sup> untersucht und in 100 Gewichtsteilen des bei 100° getrockneten Pulvers 1,15 % freie Säure (auf Weinsäure berechnet), 48,27 % Weinsäure (an Natrium gebunden), 2,03 % Stickstoffkörper, 12,77 % Stärke, 3,92 % sonstige stickstofffreie Körper und 34,86 % Natriumkarbonat gefunden. Demgemäß wäre die Zusammensetzung wahrscheinlich folgende: 1 % Weinsäure, 70 % Weinstein, 9 % Natriumbikarbonat und 20 % Stärkemehl.

## Früchte und Fruchtsäfte.

*Über den Gerbstoff im Fruchtfleische des Obstes;* von M. Winckel<sup>6</sup>.

1. Deutsche Zuckerind. 1905, 641; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genußm. 1906, II, 298.
2. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 726.
3. Ber. d. chem. Unters.-Amtes Dresden 1904, 20.
4. Apoth.-Ztg. 1905, 972.
5. Pharm. Ztg. 1905, 398.
6. Vortrag, geh. auf der Naturforscher-Vers. zu Meran 1905; Pharm. Ztg. 1905, 453 u. 827.

*Über die Untersuchung von Äpfeln, welche einen längeren Seetransport durchgemacht hatten*; von Ed. Hotter<sup>1</sup>. Auf Veranlassung des Verf.s hatte der Obstbauverein von Mittelsteiermark zur Feststellung der Haltbarkeit des steierischen Obstes verschiedene Apfelsorten in zwei Kisten verpackt und an das Generalkonsulat in Kalkutta geschickt. Dort wurde der Zustand der Äpfel aus der einen Kiste festgestellt und die zweite Kiste, ohne sie zu öffnen, zurückgesandt. Der Säuregehalt der Äpfel war sehr stark zurückgegangen; ebenso hatte sich die Menge des ursprünglich vorhandenen Zuckers vermindert, so daß der Geschmack der Früchte ganz fade geworden war. Die helle Grundfarbe war bei allen Sorten in ein dunkles Gelb übergegangen.

*Über Ananas-Kultur. II. Spielarten*; von H. H. Hume und H. K. Miller<sup>2</sup>. In Florida werden drei Arten Ananas angebaut »Anunc«, »Cayenne« und »Spanish«. Verff. beschrieben die einzelnen Arten und teilten Analysen von 12 Sorten mit, von denen die auf die 3 hauptsächlichsten Repräsentanten bezüglichen wiedergegeben sind:

Sorte	Trocken- substanz %	Lös- liche Stoffe %	Asche	Stick- stoff	Saft- aus- bente	Im Saft	
						Säure als H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> %	Gesamt- zucker
Golden . . .	13,27	12,16	0,42	0,057	86,6	0,62	11,98
Smooth Cayenne	14,40	18,88	0,42	0,089	85,5	0,60	13,87
Spanish . . .	12,64	11,44	0,46	0,068	87,2	1,35	10,22

In einer zweiten Tabelle teilten Verff. den Gehalt der verschiedenen Teile der Frucht an Zucker und Säure mit. Ersterer nimmt von der Basis bis zur Spitze der Frucht ab, während die Säure zunimmt.

*Über das Vorkommen von Estern in den Früchten der Bananen*; von F. Rothenbach und L. Eberlein<sup>3</sup>. Nach Untersuchungen der Verff. enthalten Bananen jedenfalls Isovaleriansäure-Isoamylester und neben einem Methylester auch vielleicht noch Amylacetat. Die Entstehung der Ester ist nicht auf die Tätigkeit von Mikroorganismen zurückzuführen, sondern diese sind lediglich ein Produkt der Pflanzenzelle.

*Über die Änderungen in der Zusammensetzung der Früchte der Cucurbitaceen*; von L. du Sablon<sup>4</sup>.

*Die Zusammensetzung frischer Mandeln*. Man unterscheidet Mandeln mit harten, halbharten und weichen Schalen; letztere sind die beliebtesten. Die ganzen Früchte bestanden nach Untersuchungen von F. Coreil<sup>5</sup> in obiger Reihenfolge aus 13—17—18,9 % Kernen mit 9,8—12,4—15,4 % eßbaren Teilen. Der eßbare Teil zeigte 23,2—19,3—24,4 % Trockensubstanz mit 12,7—

1. Chem.-Ztg. 1905, 672.

2. Experim. Stat. Rec. 1905, 468; d.

Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 231.

3. Deutsche

Essigind. 1905, 81.

4. Compt. rend. 1905, 820.

5. Ann. Chim.

analyt. 1905, 21,



11,0—13,7 % Fett, 0,79—0,73—0,86 % N-Substanz, 1,45—1,29—1,37 % Asche, 8,2—6,2—8,4 % Holzfaser und Kohlehydrate, 0,39—0,37—0,39 Phosphorsäure ( $P_2O_5$ ). Auf 100 Teile frische Frucht berechnet sind hiernach nur 2,27—2,39—3,74 % Trockensubstanz von Nährwert vorhanden.

*Das Vorkommen von Benzoësäure in Preiselbeeren* wurde von F. Mason<sup>1</sup> nachgewiesen, und zwar fand derselbe in den reifsten Beeren etwa 0,5 p. m., also mehr, als man von der Benzoësäure leicht verderblichen Nahrungsmitteln als Konservierungsmittel etwa zusetzen würde. Bei Untersuchung von Fruchtkonserven ist deshalb auf diese Befunde Rücksicht zu nehmen. In Weinbeeren dagegen wurde keine Spur von Benzoësäure gefunden.

*Zusammensetzung von niederländisch-indischen Früchten*; von W. G. Boorsma<sup>2</sup>.

*Studien über das Trocknen von Früchten*; von A. L. Knisely<sup>3</sup>. In Scheiben geschnittene Äpfel und Kartoffeln wurden teils in kaltes Wasser, teils in verdünnte Kochsalzlösungen (bis zu 2 %) gelegt und dann getrocknet. Die mit 1—2 %ig. Salzlösungen behandelten Scheiben waren nach dem Trocknen vollständig gebleicht, während die nur mit Wasser vorbehandelten Früchte eine dunklere Trockenware lieferten. Bei mehrere Monate andauerndem Lagern der mit Salzlösungen vorbehandelten Äpfel und Kartoffeln in einem feuchten Raume zeigte es sich, daß erstere viel Wasser aufgenommen hatten, während die letztern trocken blieben. Auch eine 10 monatige Einwirkung von Luft und Licht veränderte die helle Farbe der Kartoffelscheiben nicht, während die Äpfel sich bräunten. Wurden die getrockneten Kartoffeln während 8—10 Stunden gewässert und dann gekocht, so waren sie fast frischen Kartoffeln zu vergleichen. Nach Verfs Ansicht halten die nach dem Salzverfahren getrockneten Kartoffeln allen klimatischen Einflüssen Stand.

*Geschöntes Dörrobst und geschönte Rosinen* beobachteten Popp und Becker<sup>4</sup>. Das Dörrobst war mit talgartigem Fett, die Rosinen mit einem Pflanzenfett geschönt.

*Über das Vorhandensein von schwefliger Säure in Prünellen, Aprikosen und Backobst* berichtete A. Reinsch<sup>5</sup>: Von 12 untersuchten Proben erhielten 11 Proben schweflige Säure, nur eine war frei davon. Der Gehalt an schwefliger Säure betrug bei den Aprikosen 0,029—0,111, bei den Prünellen 0,029—0,043, beim Backobst 0,011 %. In keinem Falle war also die zur Zeit zugelassene Grenze von 0,125 % überschritten.

*Gewinnung des Saftes aus den Beeren der Weintrauben, sonstigen Beerenfrüchten und saftreichem Steinobst*. Es werden die Beeren zuerst auf genügend weit gestellten, mit Holz oder Gummi bekleideten Walzen aufgebrosen, aber nicht gequetscht, und dann wird der Saft rasch, ev. unter gleichzeitiger Filtration, abgesaugt. Der Rückstand besteht aus unverzehrten Stengeln, Kernen und fast völlig entsafteten Häuten. Das Verfahren er-

1. Journ. Amer. Chem. Soc. 27, 618; d. Chem. Centralbl. 1906, II, 57.  
2. Jahrbuch der Vereinigung Ooftteelt 1904/5; d. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 533. 3. Experim. Stat. Rec. 1906, 779; d. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 227. 4. Chem.-Ztg. 1905, 142.  
5. Ber. d. städt. Unters.-Amtes Altona 1904, 20.

fordert erheblich weniger Zeit als das Abpressen, so daß der schädliche Einfluß der Luft auf den Saft vermindert wird. Letzterer kann dadurch völlig beseitigt werden, daß das Absaugen und die Filtration unter Luftabschluß, beispielsweise im Kohlensäurestrom, vorgenommen wird. Außer Weinbeeren lassen sich auch Kirschen, Johannisbeeren, Heidelbeeren und Stachelbeeren in der angegebenen Weise behandeln. D. R.-P. 160 659. Chr. A. dt. Kupferberg & Co., Mainz<sup>1</sup>.

*Über die Darstellung von Fruchtsäften im Großen*; von E. Goede<sup>2</sup> sowie von W. Wobbe<sup>3</sup>.

*Beiträge zur Kenntnis der Zusammensetzung der Fruchtsäfte des Jahres 1905*; von H. Lührig<sup>4</sup>.

*Zur Untersuchung und Beurteilung von Fruchtsirupen*; von A. und M. Dominikiewicz<sup>5</sup>.

*Über die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung von Fruchtsaftaschen und ihrer Alkalität*; von A. Beythien<sup>6</sup>. Für das Zustandekommen einer niedrigen Alkalität der Asche ist nach Verf. deren Phosphorsäuregehalt von bestimmendem Einfluß und muß daher vor allem berücksichtigt werden. Aus dem vorhandenen Analysenmaterial geht hervor, daß der Phosphorsäuregehalt im allgemeinen zwischen 4,6 und 8,5 % liegt und nur in vereinzelten Fällen (bei Waldesbeeren) auf 10–13 % ansteigt, so daß Werte von 25–32 % als völlig ausgeschlossen bezeichnet werden können. Da es außerdem Fruchtsaftaschen fast ohne eine Spur von Kohlensäure nicht gibt, so ist nach Verf. hierdurch mit absoluter Sicherheit nachgewiesen, daß ein Alkalitätswert von 4,9–5,4 ccm N-Säure eine analytische Unmöglichkeit ist, und es sind die von Evers angegebenen Zahlen falsch bestimmt worden.

*Über den normalen Alkoholgehalt der Fruchtsäfte und Sirupe*. Bei dem Gärungsprozesse der Fruchtmaischnen bildet sich, wie bei jeder Vergärung des Zuckers, Alkohol, der beim Einkochen des Sirups zum größten Teile sich verflüchtigt. Der normale Gehalt der Fruchtsäfte und Sirupe an Alkohol ist im Kaiserl. Gesundheitsamte festgestellt worden und es wurden gefunden:

Fruchtart	Alkohol in je 100 ccm	
	Preßsaft	Sirup
Himbeeren . . . . .	1,93–3,99 g	0,21–1,44 g
Kirschen . . . . .	1,28 g	0,42 g
Blaubeeren . . . . .	2,24 „	0,74 „
Johannisbeeren (rot) . . . . .	2,34 „	0,74 „
(weiß) . . . . .	0,94 „	0,52 „
Garten-Erdbeeren . . . . .	2,44 „	0,52 „
Wald-Erdbeeren . . . . .	2,54 „	0,94 „

Es dürfte demnach ein kleiner Alkoholgehalt der Sirupe (bis 2 %) statthaft sein. Größere Alkoholmengen sind zu beanstanden.

1. Apoth.-Ztg. 1905, 451.

2. Pharm. Ztg. 1905, 685.

3. Viertel-

jahreschr. f. prakt. Pharm. 1905, 147 u. Apoth.-Ztg. 1905, 609.

4. Zeitschr.

f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 714.

5. Ebenda 735.

6. Ebenda 339.

Nach den Untersuchungsergebnissen entweichen während des Kochens etwa  $\frac{2}{3}$  bis  $\frac{3}{4}$  des vorhandenen Alkohols<sup>1</sup>.

*Das Vorhandensein von Äpfelsäure in Fruchtsäften* läßt sich nach R. Kunz<sup>2</sup> nachweisen durch die Überführung der Äpfelsäure durch Behandlung mit Natronhydrat bei 120—130° in Fumarsäure, die sich leicht durch Extrahieren mit Äther isolieren läßt. Im Himbeersaft konnte Verf. keine Äpfelsäure nachweisen, dagegen ist Zitronensäure in großen Mengen (bis 1,5 % und darüber) vorhanden, und es empfiehlt sich daher, die Gesamtsäure nicht als Äpfelsäure, sondern als Zitronensäure anzugeben.

*Über die steueramtliche Vorschrift zum Nachweise des Stärkezuckers in Fruchtsäften*; von E. Ewers<sup>3</sup>. Auf Grund seiner Untersuchung empfiehlt Verf. folgende Abänderung der steueramtlichen Vorschrift zur Feststellung des Zuckergehaltes der Frucht-sirupe: Zur Untersuchung der Fruchtsirupe ist zunächst eine Prüfung auf Invertzucker vorzunehmen. Falls über 2 % Invertzucker gefunden werden, muß der Gesamtzucker ermittelt, und das Vorhandensein von Stärkezucker angenommen werden, wenn auf 100 % Gesamtzucker, als Rohrzucker berechnet, die Linksdrehung einer invertierten Lösung von 26 g Sirup auf 100 ccm im 200 mm Rohr polarisiert 28° oder weniger ergibt.

*Über die Darstellung von Himbeersaft unter Verwendung von Reihefe*; von W. Mühlenfeld<sup>4</sup>.

*Zur Kenntnis und Beurteilung des Himbeersaftes*; von P. Buttenberg<sup>5</sup>. Verf. berichtete über die Zusammensetzung von je 5 Proben Himbeersaft (Succus), Himbeersirup, Himbeersaft-Nachpresse und Himbeersirup aus Nachpresse. Die Himbeeren stammten aus verschiedenen Gegenden des Deutschen Reiches.

*1905er Himbeer-Rohsäfte*; von Rud. Hefelmann<sup>6</sup>. Verf. hat Himbeer-Rohsäfte untersucht, die von zwei sächsischen Fruchtsaftpressereien selbst aus werderschen und sächsischen Himbeeren sofort nach deren Eingang ausgepreßt und ihm eingesandt worden waren. Die Rohsäfte entstammten sämtlich Einzellieferungen von 100 bis über 1000 kg Beeren. 18 Rohsäfte, davon 8 aus sächsischen und 10 aus werderschen Beeren, ergaben im Mittel 0,437 % Asche, Alkalinität der Asche = 5,64 ccm Normallauge, 1,561 % freie Gesamtsäure (als Äpfelsäure berechnet), 2,99 % Alkohol. Es verdient hervorgehoben zu werden, daß einerseits keiner der 18 Säfte den Aschenwert von 0,5 % erreichte, andererseits nur eine Probe unter 0,4 %, nämlich 0,383 % Asche ergab. Die Alkalinität der Asche unterschritt nur einmal den Wert 5 ccm, nämlich 4,95 ccm, und betrug viermal über 6,00 ccm.

*Über die Grundlagen zur Beurteilung des Himbeersirups*; von R. Hefelmann<sup>7</sup>. Verf. richtete sich gegen die von Späth zuerst

1. Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1905, 163. 2. Zeitschr. d. allgem. österr. Apoth.-Ver. 1905, 749. 3. Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1905, 874.  
4. Apoth.-Ztg. 1905, 630. 5. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 141. 6. Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1905, 261. 7. Ebenda 281.

aufgestellte Alkalitätszahl der Asche von Himbeersäften. Er machte auf die Widersprüche aufmerksam, die sich bei einer Rückberechnung der Rohsäfte aus den Aschen der Sirupe ergeben. Im Gegensatz zu den meisten Autoren kam er zu dem Schlusse, daß die Späthsche Grenzzahl von 0,2 % Asche für Himbeersirup unbegründet sei und zwar, weil ein wesentlicher Faktor, der Aschengehalt des verwendeten Rohrzuckers, sich völlig der Berechnung entziehe. Verf. erwartet von weiteren Untersuchungen und namentlich von der Buttenberg'schen Alkalitätszahl eine Verbesserung der Grundlagen für die Beurteilung des Himbeersaftes.

*Beiträge zur Kenntnis des Himbeersaftes*; von A. Beythien und L. Waters<sup>1</sup>. Verf. untersuchten 22 Proben Himbeersäfte verschiedener Herkunft und führten bei 13 der Saftproben eine ausführliche Aschenanalyse aus. Auch hier fanden Verf., daß das Verhältnis von Asche zu Alkalität nicht unter 1 : 10 herabsinkt. Den Aschengehalt des Zuckers glauben Verf. bei der Untersuchung der Sirupe nicht zu berücksichtigen zu brauchen, da derselbe belanglos und für die Produzenten nur günstig ist. 10 Proben Zucker ergaben einen Aschengehalt von 0,007—0,03 % mit einer Alkalität entsprechend 0,03—0,3 ccm N-Lauge. Zuckerasche ist arm an Phosphorsäure und Alkalien, hingegen reich an Schwefelsäure und Kalk.

*Beiträge zur Kenntnis des Himbeersaftes*; von A. Juckenack<sup>2</sup>. Verf. untersuchte 11 Himbeerrohsäfte aus der Provinz Brandenburg, sowie die daraus im Verhältnis von 13 Teilen Zucker auf 7 Teile Saft hergestellten Sirupe.

*Beiträge zur Kenntnis des Himbeersaftes*; von E. Baier<sup>3</sup>. Verf. gab die Untersuchungsergebnisse von einigen selbstgepreßten Himbeerrohsäften an, bei denen er unterschied zwischen Vorpresse und Hauptpresse, sowie doppelter Nachpresse. Bei der Bestimmung der Alkalität der Asche der Sirupe machte Verf. die Beobachtung, daß die Filterasche diesen Wert erheblich beeinflussen, und zwar erhöhen kann.

*Beiträge zur Beurteilung des Himbeersaftes*; von F. Mor-schöck<sup>4</sup>. Verf. fand bei der Untersuchung von 10 Himbeersaftproben, welche von auf Rieselländereien gewonnenen Himbeeren stammten, im Mittel: Spez. Gewicht 1,0099, Gesamtsäure entsprechend 19,98 ccm N-Lauge oder als Äpfelsäure berechnet 1,339 g in 100 ccm, Asche 0,417 g mit einer Alkalität entsprechend 5,03 ccm N-Säure. Verf. führt die verhältnismäßig niedrigen Werte auf die Einwirkung der Berieselung zurück. Auch sind nach Ansicht des Verf.s die Witterungsverhältnisse von großem Einflusse auf die Zusammensetzung des Himbeersaftes.

*Zur Kenntnis des Holunderbeersaftes*; von H. Lührig<sup>5</sup>.

*Über Zitronensaft*; von Hensel und Prinke<sup>6</sup>, Ges. m. b. H. in Görlitz. Jeder natürliche Zitronensaft besitzt einen eigentüm-

1. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 726. 2. Ebenda 729.  
3. Ebenda 731. 4. Ebenda 733. 5. Pharm. Centralh. 1905, 829.  
6. Pharm. Ztg. 1905, 81.

lichen mostartigen Fruchtgeruch, der kaum an das feine Aroma der frischen Zitronenschalen erinnert, und, falls der Saft aus Zitronen vom Dezember-März-Schnitt gewonnen wurde, einen bitterlichen Geschmack. Beim Lagern erteilen die im Saft befindlichen Enzyme demselben nach längerer oder kürzerer Zeit eine rötliche bis braunrote Färbung und verändern den Geschmack, ähnlich wie bei schlecht vergohrenen Weinen. Obiger Gesellschaft ist es gelungen, ein Verfahren ausfindig zu machen, durch welches diese Übelstände vermieden werden; sie hat dieses Verfahren zum Patent angemeldet. Nach diesem Verfahren wird ein Natur-Zitronensaft erhalten, der niemals beanstandet werden kann.

*Zur Beurteilung des Zitronensaftes*; von E. Christensen<sup>1</sup>, sowie von H. Norrenberg<sup>2</sup> und A. Zucker<sup>3</sup>.

*Beiträge zur Untersuchung und Beurteilung des Zitronensaftes*; von A. Beythien und Paul Borisch<sup>4</sup>. Als echt und normal zusammengesetzt hat nach den Verff.n ein Zitronensaft zu gelten, der aus Früchten gepreßt, eventuell der Gärung überlassen, dann nach Zusatz von Alkohol oder Specksteinpulver filtriert und keimfrei gemacht worden ist. In selbstgepreßten Säften fanden die Verff. folgende Zahlen: Der Säuregehalt der alkoholfreien Säfte schwankte zwischen 6,43 und 6,71 g (bei Farnsteiner zwischen 5,87 und 6,80 g); der Gehalt an Mineralstoffen betrug 0,402 bis 0,566 g (F. 0,413—0,649 g); die Alkalität 4,99—7,38 ccm (F. 5,30—7,59 ccm), der Phosphorsäuregehalt 0,019—0,029 g (F. 0,026 bis 0,030 g), der Stickstoffgehalt 0,038—0,067 g (F. 0,055—0,093 g). Ein Stickstoffgehalt, der wesentlich unter 0,025 oder gar 0,02 herabsinkt, ist unter allen Umständen ein wichtiges Verdachtsmoment dafür, daß kein reiner Saft vorliegt. Auch müssen die Zitronensäfte mindestens 0,8—0,85 Extraktrest (indirekt bestimmt) enthalten. Einen geringen Zusatz von Salicylsäure oder Ameisensäure wollen die Verff. gestatten, ebenso empfehlen sie 8—10 Volumprocente Alkohol zuzulassen.

*Über Zitronensaft*; von F. Schaffer<sup>5</sup>. Verf. untersuchte 8 Proben Zitronensaft, von denen Nr. 1—6 selbst gepreßt und Nr. 7 und 8 aus dem Handel entnommen waren. Probe 1 und 2 stammten von *Citrus limetta*, 3—6 von *Citrus limonum*, Probe 6 war sterilisiert. Verf. erhielt folgende Resultate für 100 ccm:

	1	2	3	4	5	6	7	8
Zitronensäure . . .	6,72	7,00	7,08	6,58	8,50	9,24	6,02	6,05
Asche . . . . .	0,40	0,51	0,39	0,36	0,42	0,42	0,15	0,2
Alkalität der Asche . (ccm N-Alkali)	3,8	4,9	4,6	4,5	5,2	5,6	1,2	2,0
Schwefelsäure . . .	0,0044	—	0,0026	0,0032	0,0037	0,0038	0,017	0,0181

Die Bestimmung der Schwefelsäure hält Verf. für die Beurteilung

1. Pharm. Centralh. 1905, 129.      2. Ebenda 160.      3. Ebenda 161.  
4. Zeitschr. f. Untera. d. Nahr.- u. Genussm. 1905, I, 449.      5. Ber. d. Kantonschemikers Bern 1904, 7.

des Zitronensaftes für sehr wertvoll, da in dem Saft der Zitronen nur sehr wenig Sulfate vorkommen, während die Zitronensäure des Handels davon mehr aufweist.

*Über den Eisengehalt der natürlichen Handelszitronensäfte;* von P. Köpke<sup>1</sup>. Der Eisengehalt der Handelszitronensäfte ist nach Verf. die Ursache des Eintretens der Küttner-Ulrichschen Reaktion, wenn auch die Menge des im Zitronensaft enthaltenen Gerbstoffs Einfluß ausübt auf die Stärke der Reaktion mit Ammoniak. Bei selbstgepreßten Zitronensäften bleibt häufiger die Reaktion aus, während sie bei Handelszitronensäften eintritt, da es in der Praxis schwer gelingt, einen Zitronensaft zu pressen und zu filtrieren, ohne ihn mit Eisen in Berührung zu bringen.

*Über den Nachweis von Schwefeldioxyd in Zitronensaft* berichtete H. Kreis<sup>2</sup>. Verf. beobachtete, daß größere Mengen Zitronensaft und Zitronensirup so stark geschwefelt waren, daß sich das Schwefeldioxyd durch Geschmack und Geruch bemerkbar machte, es fanden sich bis 0,5 g Schwefeldioxyd im Liter. Verf. fand, daß beim Nachweis von Schwefeldioxyd im Zitronensaft die Destillationsmethode anzuwenden ist, da bei der direkten Titration des Saftes erhebliche Mengen von Jodlösung verbraucht werden, ohne daß Schwefeldioxyd zugegen ist.

Die Zusammensetzung eines *Citri* genannten, angeblich naturreinen, salicylierten Zitronensaft darstellenden Präparates fand H. Lührig<sup>3</sup> wie folgt: Spez. Gew. 1,0363, des entgeisteten Saftes 1,0381, Extrakt nach Farnsteiner 8,86 g, direkt 9,42 g, Asche 0,3442 g, deren Alkalität in com N-Säure 4,54, Zucker als Invertzucker 0,8896 g, Phosphorsäure 0,0253 g, Glycerin 0,283 g, Zitronensäure, wasserfrei 5,66 g, Alkohol 0,42 g, Extraktrest nach Abzug von Säure und Zucker 2,31 g und totaler Extraktrest nach Farnsteiner 1,55 g in 100 com.

*Über Fruchtsäfte und Marmeladen;* von Baier<sup>4</sup>. Das von Juckenack<sup>5</sup> angegebene Verfahren zum Nachweise von Stärkesirup prüfte Verf. nach und fand, daß die mit Hilfe der spezifischen Drehung des invertierten Extraktes und der dazu berechneten Tabelle erhaltenen Zahlen bei Himbeersäften den theoretischen Werten so gut wie dies überhaupt in Frage kommen kann, entsprechen. Durch die Entfärbung der Säfte mit Tierkohle wird die Vorbereitung zur Polarisation gegenüber der Ausfällung mit Bleiessig wesentlich einfacher, ebenso durch Anwendung gewichtsprozentischer Verdünnungen. Für Marmeladen ist die Juckenack'sche Tabelle weniger anwendbar, da hierbei die Extraktbestandteile infolge der stärkeren Konzentration die spezifische Drehung mehr beeinflussen, als dies bei den Fruchtsäften der Fall ist und es könnte hier ein Zusatz von 10–15 % Stärkesirup unbeobachtet bleiben.

1. Pharm. Centralh. 1905, 974.

2. Ber. d. kanton. Labor. Basel-

Stadt 1904, 12.

3. Ber. d. chem. Unters.-Amtes Chemnitz 1904, 25.

4. Ber. d. Nahrungsmittel-Unters.-Amtes der Landwirtschaftskammer der Prov. Brandenburg 1904, 23.

5. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Ge-

pußm. 1904, II, 10,

*Über Marmeladen* berichtete F. Strohmer<sup>1</sup>. Verf. berichtete über seine seit mehreren Jahren angestellten Untersuchungen von Marmeladen und stellte fest, daß zur Erzeugung haltbarer Marmeladen ein Zusatz von Stärkezucker nicht unbedingt notwendig ist, denn Marmeladenproben, welche ohne Stärkezuckerzusatz hergestellt waren, unterschieden sich nach 6 Jahre langer Aufbewahrung nicht von solchen, welche mit Stärkezucker hergestellt waren. Es war kein Unterschied in der physikalischen Beschaffenheit zu bemerken. Verf. verlangt daher, daß ein Stärkezuckerzusatz zu Marmeladen deklariert werden müsse. Für die Prüfung empfiehlt Verf., 16 g Marmelade in einem kleinen Becherglase mit 100 ccm Wasser zu verrühren und mit 1—2 g frischer, kräftiger Preßhefe zu versetzen. Das Ganze wird gewogen, in einen Thermostaten bei 28—30° 24 Stunden gebracht, filtriert und das Filtrat im 200 mm-Rohr polarisiert. Eine Rechtsdrehung von über 1° V. zeigt das Vorhandensein von Stärkezucker an.

*Alkoholfreie Getränke.* K. Farnsteiner, K. Lendrich, P. Buttenberg, A. Kickton und M. Klassert<sup>2</sup> berichteten über Untersuchungen von alkoholfreien Getränken und teilten die Untersuchungsergebnisse von 27 verschiedenen Handelsprodukten mit.

*Über die Untersuchung einiger alkoholfreier Getränke* berichtete H. Lührig<sup>3</sup>. Verf. fand in 100 ccm:

	Apfel- blümchen	Alkoholfreier Traubensaft (Riesling)	Alkoholfreier Traubensaft (Portugies.)	Alkoholfreier Traubensaft (Burgunder)	Preißelbeer- Most
Spez. Gewicht bei 15° . . . . .	1,0898	1,0564	1,0518	1,0512	1,0468
Alkohol . . . . .	0	0	0	0	0
Extrakt . . . . .	8,55	14,92	13,40	13,76	12,57
Mineralstoffe . . . . .	0,3380	0,2234	0,2825	0,2510	0,1140
Gesamtsäure (als Weinsäure) . .	0,42	0,96	0,765	0,7575	0,78
Gesamtzucker (als Invertzucker) .	6,66	11,48	10,68	11,04	9,57
Saccharose . . . . .	1,06	1,45	3,07	3,91	2,90

*Über die Untersuchung alkoholfreier Getränke* berichteten A. Röhrig, W. Ludwig und H. Haupt<sup>4</sup>. Es enthielten in 100 ccm:

(Tabelle s. folgende Seite.)

### Zucker, Honig und andere Süßstoffe.

*Über quantitative Hydrolysen von Saccharose, Maltose, Laktose und Raffinose;* von B. Pfyl und Br. Linne<sup>5</sup>.

1. Österr.-Ungar. Ztschr. Zuckerind. u. Landw. 1905, 1. 2. 5. Ber. ü. d. Nahrungsmittelkontrolle in Hamburg 1903/4, 70. 8. Ber. d. chem. Unters.-Anst. Chemnitz 1904, 81. 4. Ber. d. chem. Unters.-Anst. Leipzig 1904, 75. 5. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 104.

Bezeichnung	Spezifisches Gewicht	Alkohol g	Extrakt g	Apfelsäure g	Asche g
Pomril . . . . .	1,0308	0,62	7,54	0,51	0,16
Cider . . . . .	1,0364	1,18	9,80	0,19	0,05
Alkoholfr. Bier von Groß-Crostitz . . . . .	1,0402	0,67	9,72	0,08	0,21
Alkoholfreies Malzbräu (Speisehaus »Manna«) . . . . .	1,0417	1,06	10,52	0,10	0,16
Frutil . . . . .	1,0320	1,24	8,30	0,87	0,21
Champagner-Weisse . . . . .	1,0188	1,88	4,63	—	0,02
Sektill . . . . .	1,0240	1,99	7,48	—	0,20

*Über die Bestimmung der Saccharose bei Gegenwart von Lävulose und Dextrose; von H. u. L. Pellet<sup>1</sup>, sowie von F. Dupont<sup>2</sup>.*

*Über die Verwendung des Rübenzuckers in der Nahrungsmittelindustrie; von Strohmer<sup>3</sup>.*

*Die Zusammensetzung zweier Rohzucker aus Indien war nach Em. Bourquelot<sup>4</sup> folgende in Prozenten: I. Rohzucker aus der Milch von *Cocos nucifera* L. reduzierender Zucker 1,99, Saccharose 74,95, Wasser 8,08, Asche 4,78. II. Rohzucker aus dem Saft von *Borassus flabelliformis* L. (aus welchem auch der Palmwein bereitet wird) reduzierender Zucker 2,40, Saccharose 79,12, Wasser 9,15, Asche 8,20.*

*Über Fehlerquellen bei der Verwendung von Tierkohle beim Nachweise von Stärkesirup nach der steueramtlichen Vorschrift; von H. Lührig<sup>5</sup>.* Die Versuche des Verf.s ergaben, daß die maximal in Anwendung zu bringenden 3 g Tierkohle infolge ungleichartiger Absorption von Rohrzucker, Invertzucker und Stärkezucker gegebenenfalls imstande sind, die nach der Inversion entstehende Linksdrehung derart zu erhöhen, daß auf 100° Rechtsdrehung mehr als 28° Linksdrehung entfallen, sodaß bei derart zusammengesetzten zuckerhaltigen Fabrikaten die Vergütung der Zuckersteuer gemäß der Anlage E den Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetz zu gewähren ist, obwohl mindestens 10 % Stärkezucker darin enthalten sein können.

*Über eine in Japan aus Reis und Hirse hergestellte Malaglykose, bekannt als Midzu Ame; von F. H. Storer und G. W. Rolfe<sup>6</sup>.* Midzuame wird in Japan auf folgende Weise bereitet: Eine besondere Art von kleberreichem Reis wird 12 Stunden eingemaischt, das Wasser abgesehen, dann solange gerührt, bis die Masse fast halbflüssig geworden ist und mit gemahlener, gekeimter und getrockneter Gerste versetzt und 12 Stunden ruhig stehen gelassen. Dann wird durchgeseiht und bis zur zähen Konsistenz eingedampft. Der Sirup ist frei von fremden Extraktstoffen und nicht kristalli-

1. Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1905, 744 u. 1041; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 647 u. 648. 2. Ebenda 753; ebenda 648.

3. Österr.-Ungar. Ztschr. Zuckerind. u. Landw. 1905, 451 u. 495; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, II, 667. 4. Journ. de Pharm. et de Chim. 1905, 198; d. Pharm. Centralh. 1905, 721.

5. Pharm. Centralh. 1905, 951. 6. Chem.-Ztg. 1905, Rep. 80.



sierbar und enthält in wasserfreiem Zustande 70,8 %, Maltose und 29,2 %, Dextrin.

Über *Ame* berichtete Yei Furukawa<sup>1</sup>. Man unterscheidet zwei Arten *Ame*: hartes (*kata ame*) und weiches (*midzu ame*). Die Zusammensetzung des *Ame* fand Verf. zu:

	Wasser	Maltose	Dextrin	Protein	Ol	Asche
Reis-Ame } feucht	17,40	58,10	23,80	0,83	0,06	0,82
} trocken	—	70,84	28,20	1,00	0,06	0,40
Ame aus kleber- } feucht	15,06	50,27	82,98	1,18	0,06	0,46
haltigem Reis } trocken	—	59,18	88,88	1,86	0,09	0,54

Über die Untersuchung des *Bienenhonigs*: von H. Stadlinger<sup>2</sup>. Eine Zusammenstellung der bekannten Vorschriften.

*Honig und Wachs von St. Eustatius* untersuchte P. van der Wielen<sup>3</sup>. Der Honig polarisierte in 20 %iger Lösung im 200 ccm-Rohr vor der Inversion  $-4^{\circ}$ , nach der Inversion  $-3,96^{\circ}$ . Der Gehalt an reduzierendem Zucker war vor und nach der Inversion 75,8 %, der Wassergehalt 22 %; außerdem waren Spuren freier Säure und 0,14 % Asche vorhanden. Geruch und Geschmack waren sehr angenehm. Das Wachs hatte 0,9556 spez. Gewicht, Schmp.  $63,8^{\circ}$ , Säurezahl 17,6, Verseifungszahl 91,0, Esterzahl 73,4. Auch in seinen anderen Eigenschaften wich das Wachs nicht ab von den europäischen Wachsen.

Die Prüfung des Honigs auf Dextrin, wie sie vom D. A.-B. vorgeschrieben wird, hält Dieterich<sup>4</sup> nach Erfahrungen, die an durchaus einwandfreiem Material gemacht wurden, für viel zu scharf. Bei Zusatz von 18 Gew.-T. Weingeist zu 10 T. Honig war derselbe noch klar, bei Zusatz von 20 Gew.-T. wurde er dauernd getrübt. Im übrigen kommt es bekanntlich bei Ausführung dieser Reaktion sehr darauf an, wie man dieselbe vornimmt. Setzt man die 2 Gew.-T. Weingeist nicht nach und nach, sondern auf einmal zu, so geben selbst Honigproben dauernde Trübungen, welche bei allmählichem Weingeistzusatz die Reaktion gut aushalten.

*Giftiger Honig*, der seine Wirkungen auf den Magen, die Nieren und das Gehirn ausübt, je nach der Giftpflanze, welche die Bienen besucht haben, ist in letzter Zeit vornehmlich auf Neuseeland wieder beobachtet worden, worüber W. Kühn<sup>5</sup> ausführlich berichtete.

Über *Kunsthonig* berichtete H. Lührig<sup>6</sup>. Ein als Honigsirup bezeichnetes Präparat ergab bei der Untersuchung folgende Werte: 81,15 % Extrakt, 18,85 % Wasser, Polarisation der 20 %igen Lösung im 200 mm-Rohr direkt  $+37,5^{\circ}$ , nach der Inversion  $+36,5^{\circ}$ , nach der Vergärung mit Bierhefe  $+14,7^{\circ}$ . Ein als Zuckerhonig, Marke Maltose, bezeichnetes Produkt enthielt 79,6 %

1. Chem.-Ztg. 1905, Rep. 81.

2. Pharm. Ztg. 1905, 536 u. 549.

3. Pharm. Weekbl. 1905.

4. Helfenb. Annal. 1904.

5. Pharm.

Ztg. 1905, 642.

6. Ber. d. chem. Unters.-Amtes Chemnitz 1904, 27.

Extrakt, 20,4% Feuchtigkeit und polarisierte + 8,25 bezw. — 1,0°, + 4,0°. Ersteres Präparat bestand zum größten Teile aus Stärkesirup, die Meltose enthielt gleichfalls Stärkesirup.

Über *Honigsurrogate* berichtete auch A. Beythien<sup>1</sup>. Der als bester Ersatz für Bienenhonig angepriesene Zuckerhonig *Honamin* ergab folgende Werte: Spez. Gewicht der Lösung 1 + 2 = 1,114, Polarisation der gleichen Lösung direkt + 10,9, invertiert — 30,9, Wasser 20,03%, Zucker, direkt (als Invertzucker) 54,54%, Zucker nach der Inversion 76,83%, Saccharose 23,46%, Stärkesirup fehlte und Pollenkörner waren vorhanden. Das Erzeugnis stellte wahrscheinlich ein Gemisch von 30% Zuckersirup mit Honig und vielleicht Invertzucker dar. Dr. Oetkers *Fruktin*, das durch Aufkochen mit Wasser einen Honigersatz geben soll, stellte eine weiße, grobkristallinische Masse dar und ist, abgesehen von minimalen Beimengungen verschiedener Teerfarben und von 1/4% Weinsäure, nichts anderes als gewöhnlicher Rübenzucker.

*Chemische Untersuchung eines unter dem Namen Fruktin (Honig-Ersatz) im Handel befindlichen Präparates*; von G. Rieß<sup>2</sup>. Fruktin stellt ein fast weißes kristallisches Pulver dar, das von einigen schwach gelb gefärbten krümeligen Kristallmassen durchsetzt ist und sich mit gelbbrauner Farbe klar in Wasser löst. Verf. fand, daß das Präparat aus einer Mischung von Rohrzucker, dem etwas Karamel zugesetzt ist, und geringen Mengen Weinsäure besteht.

## Kakao und Schokolade.

*Über Kakaoschädlinge*; von W. Busse<sup>3</sup>.

*Bei Beurteilung des unter Anwendung von Alkalikarbonaten aufgeschlossenen Kakaopulvers* sind neuerdings mehrfache Beanstandungen vorgekommen, die sich sowohl gegen die Aschenmenge als auch besonders gegen die zur Präparierung verwendete Menge Kaliumkarbonat richten. Die Zollverwaltung läßt einen Zusatz von Alkalien bis 3% zu. Die »Vereinbarungen« gestatten für ein Kakaopulver mit 25% Fett nur einen Zusatz bis 1,5%. Nach den Erfahrungen von F. Filsinger<sup>4</sup> kommen die Fabriken mit dieser Alkalimenge nicht aus; er schlägt daher vor, bis auf weiteres die bundesrätlich für Exportware zugelassenen 3% Alkalien zu gestatten (für Pulver mit 25% Fett) und erst darüber hinaus Beanstandungen eintreten zu lassen. Die Titration der Asche hat in der filtrierten Lösung stattzufinden.

*Beitrag zur Prüfung des Kakaosamens und Kakaopulvers*; von H. Kühl<sup>5</sup>.

*Über den Fettgehalt der Kakaopulver*; von A. Juckenack und C. Griebel<sup>6</sup>.

*Zur Bestimmung von Fett und Zucker in Kakaopräparaten*

1. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 14. 2. Arb. a. d. kais. Ges.-Amt 1905, 866. 3. Tropenpflanzer 1905, 25. 4. Ztschr. f. öffentl. Chem. 1905, 8. 5. Pharm. Ztg. 1905, 681. 6. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 41.

empfiehlt A. Steinemann<sup>1</sup> das Welmanssche Verfahren anzuwenden, jedoch unter Benutzung von Petroläther als Extraktionsmittel an Stelle des mit Wasser gesättigten Äthers, da hierdurch genauere Resultate erhalten werden sollen.

*Anwendung der Zentrifuge zur Analyse von Kakao und Schokolade;* von Bordas und Touplain<sup>2</sup>. Führt man die Analyse von Kakao und Schokolade mit Hilfe einer Zentrifuge vor 1900—2000 Umdrehungen in der Minute aus, so ist es möglich, beim Kakao alle notwendigen Bestimmungen durch aufeinanderfolgendes Erschöpfen des Untersuchungsmaterials mittels Äther und Wasser zu bewerkstelligen. In kaum  $\frac{1}{2}$  Stunde ist die Extraktion des Fettes mit Hilfe der Zentrifuge erledigt, während die alten Verfahren erst in 7—8 Stunden zum Ziele führen. Zur Bestimmung des Fett-Zuckergehalts der Schokolade zentrifugiert man letztere ebenfalls zuerst mit Äther, dann mit Wasser. Letzteres ist durch eine 1%ige Trinatriumphosphatlösung zu ersetzen, wenn es sich um die Analyse von Milkschokolade handelt. Eine mikroskopische Untersuchung der Rückstände gibt Aufschluß über die Qualität des Kakaos.

*Die Kakaobohnenasche und ihre natürliche Alkalität;* von A. Fröhner und H. Lührig<sup>3</sup>. Verff. haben durch Untersuchung von 15 verschiedenen Handelssorten ungeschälter Kakaobohnen festzustellen versucht, welche Alkalimenge von der ermittelten Alkalität als natürliche Alkalität der Kakaobohnenasche in Abzug zu bringen ist. Da diese natürliche Alkalität innerhalb recht weiter Grenzen schwankt, ist nach Verff. große Vorsicht bei der Beurteilung des anscheinend zu viel Aufschlußmittel enthaltenden Kakao-pulvers geboten. Man muß einen natürlichen Alkaligehalt von 2,11% als noch möglich gelten lassen, wodurch unter Umständen ein vermehrter künstlicher Zusatz von 1,75% ungerügt bleiben muß. Zugewetztes Magnesiumkarbonat entzieht sich nach den üblichen Methoden völlig dem Nachweise.

*Zur Kenntnis der Kakaoschalen;* von H. Lührig<sup>4</sup>. Verf. untersuchte 28 Proben Kakaoschalen und bestimmte den Feuchtigkeitsgehalt, den Aschengehalt und den Gehalt an Rohfaser. In der Asche wurde noch der Gehalt an Sand ermittelt, sowie die Alkalität der Gesamtasche. Verf. kommt auf Grund der Analysen-befunde zu dem Ergebnis, daß, obgleich der Durchschnittswert der wasserlöslichen Alkalität der Asche der Schalen fast dreimal so hoch ist als derjenige der entölten Kakaopulver, sich angesichts der natürlichen Schwankungen und der Unsicherheit der Bestimmung bei Schalen gerösteter Bohnen auch diese Werte vor der Hand nicht zur Beurteilung eines Schalenzusatzes wenigstens bei Kakao-pulver verwerten lassen. Vielleicht eignen sich die Alkalitätsbestimmungen bei der Beurteilung von Schalenzusätzen zu Schoko-

1. Chem.-Ztg. 1905, 1074.

2. Compt. rendus 140, 1098—99.

3. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 257.

4. Ebenda 263.

laden, da zu diesen angeblich mit Alkali behandelte Kakaomassen nicht verwendet werden.

*Zur Kenntnis der Kakaoschalen*; von J. Dekker<sup>1</sup>. Verf. empfiehlt, zum Nachweise eines Zusatzes von Kakaoschalen zum Kakao die Bestimmung der Pentosane auszuführen, da nach seinen Versuchen der Pentosangehalt, bestimmt bei einer Anzahl Kakao-bohnen verschiedener Herkunft, schwankt zwischen 2,17 und 2,41 %, während der Pentosangehalt der Schalen derselben Bohnen zwischen 8,18 und 9,63 % schwankte. Die Bestimmung der Pentosane führte Verf. nach der von Tollens angegebenen Methode aus. Ferner stellte Verf. fest, daß Methylpentosane im Kern der Kakaosamen fehlen, dagegen in den Schalen vorkommen. Zum Nachweis von Methylpentosanen empfiehlt Verf. 3 g der fraglichen Probe mit 250 ccm 12 % iger Salzsäure zu destillieren und das Destillat mittels der Spektralreaktion nach Maquenne auf Methylfurfural zu prüfen.

*Chocleau*, ein pastenförmiges Schokoladenpräparat, enthielt nach H. Kreis<sup>2</sup> neben Kakaomasse 84,5 % Wasser und 48,6 % Zucker.

### Kaffee und Tee.

*Coffea robusta* ist von H. D. Mac Gillavry<sup>3</sup> anzubauen versucht worden. Er erhielt im ersten Jahre von 68 Stück jungen Pflanzen etwa 40000 Früchte, von denen 14000 nach Entfernung der Hornschale und des Silberhäutchens 1 kg Handelsware lieferten. Verf. rühmt von der *Coffea robusta*, daß sie von der Blattkrankheit nicht angegriffen wird und daß sie schneller wächst, mehr Früchte und einen schmackhafteren Kaffee liefert als die *Coffea Liberica*.

*Über Kaffee ohne Koffein* berichtete G. Bertrand<sup>4</sup>. Außer dem koffeinfreien Kaffee von *Coffea Humblotiana* beobachtete Verf. noch eine sehr koffeinarme Art *Coffea mauritiana* mit 0,7 % Koffein und als koffeinfrei noch die madagassischen Arten *Coffea Gallieni*, *C. Bonnieri* und *C. Magenot*. Diese Kaffeesorten enthalten nicht unbedeutende Mengen des Bitterstoffes Kaffamarin. Bemerkenswert ist es, daß alle bekannten koffeinfreien Coffeaarten von Madagaskar oder von diesem benachbarten Inseln stammen.

*Beitrag zur Untersuchung und Beurteilung kandierter Kaffees*. E. Orth<sup>5</sup> hat die Frage, ob die in den »Vereinbarungen« angegebene und für die Benutzung der gesetzlichen Auslegungen festgelegte Grenze von 4 % abwaschbarer Substanz der kandierte Kaffees als Produkt von Versuchen, die den heutigen Verhältnissen der Großtechnik entsprechen, anzusehen ist, einer praktischen Prüfung in einem Großbetriebe unterzogen. Er stellte mit 9 verschiedenen Kaffeesorten 32 Versuche an. Der Zuckerzusatz betrug auf je 50 kg Rohkaffee 5 kg Zucker, in etwa 2 l kochendem Wasser gelöst. Die Bestimmung der abwaschbaren Stoffe erfolgte nach dem Verfahren von Hilger. Die Brennzeit, welche erforder-

1. Pharm. Centralh. 1905, 863. 2. Ber. d. kanton. Labor. Basel-Stadt 1904, 19. 3. Tropenpflanzer 1905, 129; d. Pharm. Centralh. 1905, 670.

4. Bull. des scienc. pharmakol. 1905, 152. 5. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 137.

lich ist, um eine infolge späteren Zusammenklebens der Bohnen noch nicht marktfähige Ware, und eine solche, die allen Handelsforderungen entspricht, zu erzielen, liegt vielfach äußerst nahe zusammen, so daß in mehreren Fällen nur ein Zeitunterschied von  $\frac{1}{2}$  oder  $\frac{1}{4}$  Minute vorhanden war, um den Endpunkt zu erreichen. Eine geringe Verlängerung der Röstzeit würde in den meisten Fällen den Kaffee zum mindesten als Handelsware stark entwertet haben. Der Gehalt an abwaschbaren Stoffen betrug nur in 2 Fällen unter 4%, alle übrigen Proben, die vom technischen wie vom kaufmännischen Standpunkte aus als eine vollwertige Handelsware anzusehen waren, besaßen einen höheren Gehalt als 4%, in den meisten Fällen sogar über 5%.

*Nachweis der künstlichen Färbung von Kaffeebohnen;* von G. Lagerheim<sup>1</sup>. Auf die zu untersuchende Bohne bringt man einen Tropfen einer sirupdicken Lösung von farblosem Celluloid in Aceton und läßt ihn vollständig eintrocknen. Die so entstandene Haut läßt sich leicht abziehen und nimmt dabei die meisten Farbstoffteilchen von der Oberfläche der Bohne mit. Die Haut wird samt den Farbstoffteilchen mittels Celluloidlösung auf den Objektträger festgeklebt und mikroskopisch und mikrochemisch untersucht. Drei vom Verf. untersuchte Kaffeefarben (gelb, grün, blau) bestanden aus einem Gemische von Rohrzucker und Teerfarbstoffen.

*Über das Konservieren von Kaffee mit Harzen;* von L. Graf<sup>2</sup>.

*Über eine Kaffeeglasur* berichtete Utz<sup>3</sup>. Die im Handel empfohlene Glasur besteht aus kleinen, unregelmäßig geformten, hell und dunkel gefärbten Harzstücken von glänzendem Bruch, die sich leicht zu einem feinen Pulver zerreiben lassen. Aus den Resultaten der Untersuchung geht hervor, daß die Glasur lediglich aus einer besseren Sorte Kolophonium bestehen dürfte. Verf. ist gegen das Harzglasieren, auch wenn dasselbe deklariert werden sollte. Hierzu bemerkte L. Graf<sup>4</sup>, daß die Verwendung von Harzglasuren jetzt sehr verbreitet ist, da solcher glasierte Kaffee nicht nur ein schöneres Aussehen besitzt, sondern auch gleichmäßiger gebrannt erscheint, wodurch die Auslese von hellen oder schwarzen Bohnen sehr verringert wird. Die Glasierung wird nur bei geringen Marken angewendet. Verf. ist der Ansicht, daß die Kommission, welche die Vereinbarungen ausarbeitete, nur die Verwendung feiner Harze für zulässig erachtete, nicht aber die von Kolophonium.

*Über die Verteilung der Astrosklereiden in der Teepflanze;* von A. Tschirch<sup>5</sup>. Stscherbatscheff hat an vom Verf. aus Java mitgebrachten Herbar- und Alkoholmaterial die Verteilung der Sklereiden in der Teepflanze studiert. In den jüngeren Blättern fehlen die Sklereiden. Die geschlossene Peccoknospe enthält nur die Anlagen. Diese erscheinen zuerst in den unteren Teilen der Blätter, im Gewebe der Mittelrippe. Aber auch in dem schon von der Knospe abgelösten Blatte sind sie schwer aufzufinden, da sie

1. Svensk. farm. Tidskr. 1905, 180.

2. Chem.-Ztg. 1905, 1812.

3. Ebenda 1281.

4. Ebenda 1812.

5. Schweiz. Wchschr. f.

Chem. u. Pharm. 1905, 321.

sich in der Größe kaum von den sie umgebenden Zellen unterscheiden und noch keine Verholzung der Wand zeigen. Nur ihre Form weicht etwas von den umgebenden Zellen ab, und sie sind etwas plasmaärmer als diese. Im folgenden Stadium sind schon da und dort Ausstülpungen sichtbar, die Wand beginnt sich zu verdicken und zu verholzen. Ganz entwickelte, stark verdickte Sklereiden mit verholzter und getüpfelter Wand sind in guten Teesorten nicht zu finden. Erst voll entwickelte ältere Blätter enthalten sie. Man findet sie also nur in den schlechtesten Teesorten. Außer in den Blättern findet man die Astrosklereiden noch in den Blattstielen, den Blütenstielen, dem Blütenboden, den Kelchblättern, den Kronenblättern (an der Basis), in der Fruchtknotenwand und in den Stengeln der Pflanze (in Mark und der primären Rinde). Im Parenchym der Blattstiele sind die Sklereiden reichlich vertreten. Sie sind dort sehr zahlreich und auch regelmäßig verteilt. Sie sind sternförmig und etwas tangential gestreckt. Sehr zahlreich findet man sie auch in den Blütenstielen. Sie haben hier die gleiche Form wie in den Blattstielen. Zahlreich sind sie auch im Gewebe des Blütenbodens (im Parenchym) und in den ziemlich dicken Kelchblättern, bei den Kronenblättern findet man sie nur in den basalen Partien. Sie sind hier ziemlich klein und oft stark tangential gestreckt. Filament, Antheren und Griffel enthalten keine. Dagegen sind in dem Parenchym der Fruchtwand in der Umgebung der Samen welche zu finden. Am größten und stärksten verdickt sind die Astrosklereiden im Marke der Stengel, wo man sie regelmäßig antrifft. In der Rinde sind sie seltener.

*Über bleihaltigen havarierten Tee* berichtete Buttenberg<sup>1</sup>. Durch Meerwasser waren die zum Verpacken des Tees benutzten Bleifolien stark angegriffen und der Tee nahm Blei auf, oder es wurden dem Tee Teilchen der zerstörten Bleiumhüllung beige-mengt. In allen Teilen einer havarierten Sendung fand Verf. bis zu 0,01 % Blei.

### Gewürze.

*Zur besseren Charakterisierung der Gewürze* brachte E. Spaeth<sup>2</sup> einige Vorschläge für die »Vereinbarungen«.

*Die Normen für die Gewürze in den Vereinigten Staaten von Nordamerika, sowie über Gewürzuntersuchungen*; von A. E. Leach<sup>3</sup>.

*Über die Kultur und Bearbeitung von Ingwer*; von Zimmermann<sup>4</sup>.

*Zucker als natürlicher Bestandteil der Macis*; von W. Ludwig und H. Haupt<sup>5</sup>. Verff. fanden (auf Glykose berechnet) in Banda-Macis 2,8 und 4,28 % Zucker, Menado 2,19 %, Papua 1,65 % und in Bombay-Macis 3,34 %. Da Fälschungen der Macis mit Zucker (besonders auch mit Milchezucker) nach den neueren Erfahrungen an Umfang zugenommen haben, erscheint es geboten, darauf hinzuweisen, daß jede Macis selbst Zucker enthält, und daß daher beim Nachweise von Verfälschungen durch Zuckerzusatz bei

1. Chem.-Ztg. 1905, 633. 2. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 16. 3. 85. Jahresber. d. Ges.-Amts Massachusetts, Boston 1904, 497; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 694. 4. Mitt. d. Biolog.-landw. Instit. Amani 1904, 2. Juli; Schimmel & Co., Leipzig, Frühjahrsber. 1905, 41. 5. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 200.

der quantitativen Bestimmung des zugesetzten Zuckers der in der Macis vorhandene natürliche Zucker eine Berücksichtigung erfordert. Zum Schluß teilten Verff. noch die bei verschiedenen Macis-Arten gefundenen Werte für den Petrolätherextrakt, sowie die Refraktometer- und Jodzahlen dieser Petrolätherextrakte mit.

*Zur Unterscheidung von Bombay- und Banda-Macis* versetzt F. Utz<sup>1</sup> die gepulverte Substanz mit 1%iger Natronlauge, wobei sich Bombay-Macis rot färbt, Banda-Macis dagegen nicht. Verf. bediente sich dabei des von W. Busse<sup>2</sup> angegebenen Verfahrens der Ausfärbung von Filtrierpapierstreifen.

*Über die häufigeren Verfälschungen der gemahlenden Gewürznelken;* von H. Haupt<sup>3</sup>. Verf. besprach die zur Zeit am meisten gebräuchlichen Fälschungsmittel der Gewürznelken: Piment, Nelkenstiele und entölte Nelken.

*Über den Sandgehalt der Paprika.* 20 Handelsproben von Paprika untersuchte Richard Windisch<sup>4</sup>. Nur bei einer Probe fand sich ein Sandgehalt von 0,7%, die übrigen mikroskopisch reinen Proben waren normal. Die Stengelreste enthaltenden Proben waren bis auf eine sandig. 4 Proben waren künstlich gefärbt und mit gemahlener Hirse verfälscht, der Sandgehalt dieser Proben betrug 1,35—1,62%. Bei zwei von fremden Pflanzenteilen freien Proben erreichte der Sandgehalt 9,78 und 16,14%.

*Beiträge zur Beurteilung der Paprika;* von O. v. Czadek<sup>5</sup>. Eine Probe von gemahlenem Paprika mit abnorm braunroter Farbe besaß folgende Zusammensetzung: 9% Wasser, 20,02% Alkohol-extrakt, 12,67% Ätherextrakt, 10,67% Asche, davon in Wasser unlöslich 2,55%. Bei der mikroskopischen Untersuchung ergab sich eine beträchtliche Beimengung von Gewebsfragmenten des Fruchstiemes und des Fruchtbodens. Eine andere Probe von lichtbrauner Farbe enthielt 9,0% Wasser, 7,27% Alkohol-extrakt, 2,8% Ätherextrakt und 11,74% Asche davon in Salzsäure unlöslich 2,79%. Auch diese Probe bestand in der Hauptsache aus Fruchtboden und Fruchtsielen der Paprikafrucht. Verf. fand für die einzelnen Teile der Paprikafrucht folgende Werte für den Aschengehalt: Fruchtschale 4,53%, Samenträger 5,83%, Samen 2,73%, Fruchtboden 9,48% und Fruchtsiele 10,94%. Der erhöhte Aschengehalt der beiden Proben war auf eine stattgehabte beträchtliche Beimengung von Fruchtsielen und Fruchtböden zurückzuführen. Die von Windisch (s. oben) befürwortete Maximalgrenze von 1,5% für den Sandgehalt hält Verf. für zu hoch.

*Zur Prüfung und Beurteilung des gemahlenden schwarzen Pfeffers;* von E. Spaeth<sup>6</sup>. Verf. gab eine kritische Besprechung mit vielen neuen Gesichtspunkten über unsere derzeitigen Kenntnisse im Nachweise von verfälschtem gemahlenem Pfeffer, insonder-

1. Chem.-Ztg. 1905, 988. 2. dies. Ber. 1904, 629. 3. Pharm. Centralh. 1905, 1. 4. Ztschr. d. Österr. landw. Versuchswes. 1905, 78. 5. Ebenda 560. 6. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1905, I, 577.

heit im Nachweise eines Zusatzes von Pfefferschalen. Verf. führte den Nachweis, daß es, entgegen den Ansichten mancher Sachverständigen, durch sachgemäße mikroskopische und eingehende chemische Prüfung sehr wohl möglich ist, mit der erforderlichen Sicherheit auch die absichtlich zugesetzte Schalenmenge in dem Mahlprodukte quantitativ zu bestimmen. In allererster Linie kommt hierzu die Bestimmung der Rohfaser in betracht und es muß an der Forderung festgehalten werden, daß ein marktfähiger Pfeffer keinesfalls über 17,5 % Rohfaser enthalten darf. In der Bestimmung der Rohfaser besitzen wir nach Verf. zur Zeit das einfachste Verfahren, um auch quantitativ einen Schalenzusatz zum gemahlene schwarzen Pfeffer nachzuweisen. Durch einfache Berechnung unter Zugrundelegen der Werte 12—17 % Rohfaser für Pfeffer, sowie der Zahlen für reine Schalen — etwa 30 % Rohfaser — ergibt sich leicht, welche Schalenzusätze nachgewiesen werden können. Von den übrigen chemischen Konstanten (Kennzahlen), die zur Prüfung des gemahlene schwarzen Pfeffers auf Schalenzusatz herangezogen werden sollen, kommt die Bussesche Bleizahl in Frage; während uns die Zahlen für die Aschebestimmung und das in Salzsäure Unlösliche derselben oft völlig im Stiche lassen. Dennoch sollte im Interesse der realen Industrie mit der Forderung eines Höchstgehaltes der Asche wieder auf 6,5 % heruntergegangen werden. Die Bestimmung des Pipingehaltes zum Nachweise eines größeren Zusatzes von Schalen zum Pfeffer heranziehen zu wollen, hält Verf. für verfrüht.

*Über Piment des Kleinhandels*; von P. Süß<sup>1</sup>. Verf. fand, daß im Kleinhandel vielfach mit eisenoxydhaltiger Farbe gefärbtes Piment vorkommt, und daß die Färbung lediglich geschieht, um unansehnliche minderwertige Ware vollwertig erscheinen zu lassen. Zum Nachweise der Färbung empfiehlt Verf. 5 g der Ware mit 5 ccm 25 % iger Salzsäure in einem Probierrohre etwa  $\frac{1}{2}$  Minute zu kochen und die Säure nach Verdünnung mit einem gleichen Volumen Wasser mit Kaliumferrocyanidlösung zu prüfen, wobei eine tiefblaue Färbung oder Fällung die künstliche Färbung anzeigt.

*Zur Kenntnis der Safranverfälschungen*; von A. Nestler<sup>2</sup>.

*Über beschwerten Safran*; von R. Krzizan<sup>2</sup>. Im Verlauf von  $5\frac{1}{2}$  Jahren untersuchte Verf. 126 Safranproben, von denen 56,35 % als rein befunden wurden, wobei Verf. die Beobachtung machte, daß die Beschwerung mit Baryumsulfat kaum noch vorkommt. Häufiger wurde eine Verfälschung mit Borax und Salpeter beobachtet. Zum Nachweis der Salpetersäure empfiehlt Verf., eine Safranfarbe in eine weiße Porzellanschale zu bringen; einige Tropfen Wasser zuzufügen und durch Drücken mit einem Glasstab die Narbe gut zu durchfeuchten. Alsdann wird nach Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure umgerührt und nach dem Verschwinden

1. Pharm. Centralh. 1905, 159.  
Genusm. 1905, I, 537,

2. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u.  
3. Ebenda 1905, II, 249.



der Blaufärbung, herrührend von der Einwirkung der Schwefelsäure auf den Safranfarbstoff, und Entfernung der Narbe einige Körnchen Diphenylamin auf die Flüssigkeit gestreut. Bei Gegenwart von Nitraten tritt, namentlich beim Umrühren, die bekannte Blaufärbung ein.

*Über die künstliche Färbung von Speisesenf und Senfpulver;* von P. Stüb<sup>1</sup>. Zum Nachweise der künstlichen Färbung des Speisesenfs empfiehlt Verf., 50 g Speisesenf mit etwa 75 ccm 70 %ig. Alkohol zu schütteln und nach 10 Minuten langem Stehen zu filtrieren. Mit einem Teile des Filtrates wird ein ungebeizter Wollfaden in einem Porzellanschälchen über kleiner Flamme angefärbt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Eine schmutzig hellgelbe Farbe des Fadens, die bald verblaßt, zeigt an, daß eine künstliche Färbung des Senfs nicht vorliegt, vorausgesetzt, daß nicht auf Betupfen mit Salzsäure oder Ammoniak ein Farbenwechsel eintritt. In einen anderen Teil des Filtrats hängt man einen Streifen dickes Fließpapier, den man nach 24 Stunden herausnimmt, trocknet und mit 10 %iger Salzsäure und 10 %igem Ammoniak prüft. Kurkuma weist man durch Betupfen des Streifens mit Borsäurelösung und darauf nach dem Trocknen mit Ammoniak nach. Gewisse Teerfarben geben mit Säure eine bläulichrote Färbung, Tropäoline färben den Wollfaden mehr oder weniger orange-gelb, auf Zusatz von Salzsäure erfolgt Rot- oder Violettfärbung.

*Über Mostrich;* von A. L. Winton, E. M. Bailey, A. W. Ogden und K. G. Barber<sup>2</sup>. Von untersuchten Mostrichproben enthielten 10 Konservierungsmittel (Salicylsäure, Benzoesäure) Teerfarbstoff und Zusätze von Weizen, Mais oder anderen Cerealien. Zur Feststellung des Gehaltes an Schalen eignet sich nur die Bestimmung der Rohfaser, welche nach Leach in den Schalen 15,2 %, in gemahlenen Senfsamen 5,042 % und im Senfmehl 2,42 % beträgt.

## Bier.

*Über die Schwendung bei der Gärung und Lagerung;* von F. Schönfeld<sup>3</sup>. Verf. ist der Ansicht, daß die allgemein übliche Annahme von 8—5 % Schwand bei der Gärung, oder die noch höhere einzelner Praktiker für zu hoch bemessen ist. Für die Gesamtschwendung für Gär- und Lagerkeller nimmt Verf. 2,65 %, ausschließlich der Verluste durch Filtration u. s. w. an.

*Ein neues Gärungsaccharometer zur Bestimmung der Bierwürzenvergärung;* von Th. Lohnstein<sup>4</sup>. Das Prinzip des Apparates ähnelt dem des bekannten Harnsäureröhrchens und besteht darin, daß die durch Hefegärung aus der Würze entwickelte Kohlensäure in einem offenen U-Röhrchen eine Quecksilbersäule in die Höhe treibt. An dem Stande des Quecksilbermaniskus ist der vergärbare Zucker direkt in Prozenten abzulesen. Durch

1. Pharm. Centralh. 1905, 291. 2. Jahresber. d. Landw. Vers.-Stat. Connecticut, Teil II, 1904, 177. 3. Wchschr. Brauerei. 1906, 407.

4. »Das Bier«, Monatschr. f. d. Prax. d. Bierbrauerei 1905, No. 8; d. Bioch. Centralbl. 1905, 463.

eine Stöpselvorrichtung, die mit Gewichten belastet wird, ist jedes Entweichen von Kohlensäure unmöglich gemacht.

*Empfehlte sich ein Beibehalten der zur Zeit gültigen saccharometrischen Grundlagen?*; von O. Mohr<sup>1</sup>.

*Bestimmung des Alkoholgehaltes im Biere mittels des Zeißschen Eintauchrefraktometers*; von E. Ackermann und A. Steinmann<sup>2</sup>. Der Alkoholgehalt einer Lösung ist ihrem Brechungsexponenten proportional, außer zwischen 6 und 7%, wo sich das Verhältnis plötzlich ändert, um weiterhin konstant zu werden. Verf. bestimmten nun auf refraktometrischem Wege den Alkoholgehalt in Bier- und Weindestillaten. Während nur bei Weindestillaten Differenzen sich ergaben, gaben Bierdestillate hinreichend genaue Resultate. Verf. veröffentlichten eine Tabelle zur Ermittlung des Alkoholgehaltes der Bierdestillate aus der Refraktion mittels des Zeißschen Eintauchrefraktometers bei 17,5° als Ersatz für die Wagnersche Tabelle.

*Refraktometrische Schnellmethode der Bieranalyse*; von E. Ackermann<sup>3</sup>. Verf. hat eine Rechenscheibe konstruiert, welche erlaubt, mit Umgehung von Tabellen und Umrechnungen direkt aus den zwei Konstanten: spez. Gewicht und Refraktion, die Faktoren Alkohol und Extrakt abzulesen. Die Teilung auf der Scheibe hat zwei Skalen, die eine gibt den Extraktgehalt als Gramme in 100 g Bier von 4,0–8,6% und die andere die Alkoholgewichtsprozentage von 2–6% an.

*Zur Bieranalyse mittels Refraktometers*; von G. Barth<sup>4</sup>. Verf. versuchte die Beziehungen zwischen spezifischem Gewicht bei 17,5°, Refraktion bei 17,5°, Extrakt- und Alkoholgehalt des Bieres in einer möglichst einfachen Formel zum Ausdruck zu bringen, um dadurch die von Ackermann (s. oben) empfohlene Rechenscheibe entbehrlich zu machen. Diese Formel lautet:

$$\text{Alkoholgehalt des Bieres} = \frac{386.r - 148,5.s}{386.66,2 + 148,5.170} = 0,007598.r - 0,002923.s, \text{ für den Extraktgehalt des Bieres} = \frac{170.r + 66,2.s}{386.66,2 + 148,5.170} = 0,003366.r + 0,001303.s, \text{ wobei } r \text{ die}$$

Refraktionsdifferenz und s die spezifische Gewichts-differenz des betreffenden Bieres gegenüber Wasser bedeutet. Man kann also durch Ausrechnung der beiden auch logarithmisch brauchbaren Ausdrücke den Alkohol- und Extraktgehalt des Bieres sofort ermitteln. Aus Versuchen, die Verf. zur Prüfung der Richtigkeit der Formeln anstellte, ergab sich, daß die Differenzen der refraktometrischen Zahlen gegenüber den mittels Destillation gefundenen keine erheblicheren sind, als die, welche bei der Ackermannschen Rechenscheibe gefunden wurden. Namentlich hinsichtlich der Konzentration der Stammwürze genügen die Resultate vollauf den Anforderungen der Praxis.

1. Wechschr. Brauerei 1906, 297; d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Ge-  
nußm. 1906, I, 305. 2. Ztschr. ges. Brauw. 1905, 269. 3. Ebenda 33.

4. Ebenda 303.

*Über die Bestimmung der Asche in Malz, Würze und Bier und des Schwefelsäuregehaltes der Malz-, Würze- und Bieraschen;* von W. Windisch<sup>1</sup>. Verf. stellte fest, daß bei einer mit Gipswasser hergestellten Würze mit einem Gehalt von 40% Schwefelsäure in der Asche nach Veraschung ohne Zusatz eines Alkalis nur noch 21% Schwefelsäure nachzuweisen waren. Es ist demnach notwendig, bei derartigen Analysen die Substanz mit einem Sodazusatz zu veraschen, um einen Verlust an Schwefelsäure zu vermeiden.

*Biertrübung, deren Ursachen, Behebung und Nachweis;* von A. Fischer<sup>2</sup>.

*Beitrag zur Frage: Bier und Metalle;* von J. Brand<sup>3</sup>. Verf. warnte vor dem Gebrauche verzinkter Spundbüchsen in Brauereien, welche verschiedentlich empfohlen wurden, auf Grund seiner Untersuchungen, welche er über das Verhalten des Zinks und der Verzinkung zum Bier anstellte. Bier in Berührung mit Zink zeigte nach 16stündiger Einwirkung einen deutlichen metallischen, adstringierenden Geschmack; in essigsaurer Lösung entstand mit Schwefelwasserstoff eine weißliche Trübung von Schwefelzink. Bier, das 3 Tage lang mit einer verzinkten Spundbüchse in Berührung war, enthielt in 100 ccm 0,017 g Zink. Weiter stellte Verf. noch Untersuchungen über die Einwirkung des Bieres auf Eisen an.

*Eine rasche Methode zum Nachweise von Spuren von Zink in Würze, Bier, Wein etc.;* von J. Brand<sup>4</sup>. Verf. empfiehlt zum Nachweise von Zink folgende Methode: Etwa  $\frac{1}{2}$  Liter der zu untersuchenden Flüssigkeit wird mit Salzsäure schwach angesäuert und mit einigen Tropfen Ferrocyankaliumlösung versetzt. Nach mehrstündigem Stehen kann bei Vorhandensein von Zink von dem fest abgesetzten Niederschlage die klare Flüssigkeit zum größten Teil klar abgegossen werden. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und noch feucht oder auch getrocknet auf dem Deckel eines Platintiegels stark gegläht. Der Glührückstand, der zum größten Teile aus Eisenoxyd und Zinkoxyd besteht, wird mit Essigsäure ausgekocht. Das klare Filtrat gibt auf Zusatz von Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Zink eine mehr oder weniger starke weiße Trübung oder Fällung, die bei Zusatz von Salzsäure verschwinden muß.

*Beitrag zum Nachweise des Saccharins im Bier, Wein etc.;* von C. Boucher und F. de Boungne<sup>5</sup>. Verff. haben das übliche Verfahren zum Nachweise des Saccharins, welches in der Extraktion der angesäuerten Flüssigkeit mit einer Äther-Petroläthermischung besteht, in folgender Weise abgeändert: Bier wird, am besten in der Kälte, in Gegenwart einiger Tropfen Schwefelsäure mit einer 1% igen Kaliumpermanganatlösung behandelt, der Überschuß an letzterer durch schweflige Säure entfernt und die Flüssigkeit mit reinem Äther ausgeschüttelt. Dieses modifizierte Ver-

1. Wochenschr. Brauerei 1905, 17.

3. Zeitschr. ges. Brauw. 1905, 237.

Soc. chim. de Paris 8, 29, 411—12.

2. Letters on Brewing 1905, 302.

4. Ebenda 435.

5. Bull. de la

fahren besitzt den Vorteil, daß Tannin, Salicylsäure, Farbstoff und Extraktivstoff zerstört werden, eine Emulsion nicht eintritt, die Extraktion eine vollständigere ist und rascher (in höchstens einer Stunde) beendet ist. Wein wird in der gleichen Weise, aber besser bei Wasserbadtemperatur behandelt; eine vollständige Entfärbung der Flüssigkeit ist nicht nötig. Bromwasser kann das Kaliumpermanganat, beim Wein zwar weniger gut, ersetzen.

*Furfurol* ist nach den Untersuchungen von Nishizaki<sup>1</sup> in *Bier und Sake* (Reishier der Japaner) enthalten. Verf. konnte diesen Stoff in jedem Sake und in längere Zeit aufbewahrtem Biere nachweisen. Er glaubt, daß das Furfurol von der Zersetzung der in den Getränken vorhandenen Pentose her stammt. Er fand, daß es bei der Furfurolbestimmung nach der Methode von Heim durchaus notwendig ist, vor der Destillation die freie Säure genau abzusättigen.

*Rotfärbung von hellem untergärigen Biere beim Pasteurisieren* beobachtete F. Schönfeld<sup>2</sup>. Lichtes Bier färbte so nach, daß es in der Farbe dem Typus von Münchener Bier entsprach. Versuche, die mit diesem und anderen Bieren, sowie Flaschen aus verschiedenen Bezugsquellen angestellt wurden, ergaben, daß die Erscheinung auf die Zusammensetzung des Bieres und auf die Oberflächenwirkung der Flaschen zurückgeführt werden muß.

*Zur Frage des Zuckergehaltes der Münchener hellen Biere;* von C. Bleisch<sup>3</sup>. Verf. fand bei der Untersuchung von 8 Münchener hellen Bieren, die im Mittel einen Extraktgehalt von 5,09 % aufwiesen, einen Zucker- bzw. Maltosegehalt von durchschnittlich 1,25 %. Der Zuckergehalt war demnach nicht höher wie derjenige des Pilsener Bieres »Pilsener Urquell«, für welches durchschnittlich 5,3 % Extrakt und 1,33 % Zucker gefunden wurden.

*Gose.* Über die Untersuchung von 9 Proben Gose berichteten A. Röhrig, W. Ludwig und H. Haupt<sup>4</sup>. Die Untersuchung hatte folgendes Ergebnis:

(Tabelle s. folgende Seite.)

*Über fremdländische Exportbiere* berichtete A. Rau<sup>5</sup>. Verf. untersuchte eine Reihe von fremdländischen Bieren. Von 15 untersuchten amerikanischen Bieren hatten die hellen Biere Stammwürzen von 11,6—14,27 % und einen wahren Vergärungsgrad von 47,6—64 %, die goldfarbigen Biere zeigten eine Stammwürze von 11,8 und 11,99 %, einen wahren Vergärungsgrad von 52,7 und 60,0 %, die Biere nach Münchener Art eine Stammwürze von 13,86—14,5 und einen wahren Vergärungsgrad von 53,2—58,3 %. Die englischen Biere waren wohl durchgängig mit Zuckerzusatz eingebraut und ihre Stammwürze schwankte zwischen 12,15 und 13,66, der wahre Vergärungsgrad zwischen 64,0—73,7 %. Zwei

1. Journ. of the Pharm. Soc. of Japan, November 1905; d. Pharm. Centralh. 1906, 175. 2. Wochenzeitschr. Brauerei 1905, 64.

3. Zeitschr. ges. Brauw. 1905, 890. 4. Ber. d. chem. Unters.-Anstalt Leipzig 1904, 74. 5. Wochenschr. Brauerei 1905, 404; d. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 489.

Bezeichnung	Spezif. Gewicht bei 16°	Alkohol	Extrakt nach Windisch	Milchsäure	Asche	Zucker	Kochsalz	Berech- neter	
								Extraktgehalt d. Stammwürze	Vergä- rungs- grad
Gose Nickau . . . .	1,0094	3,08	3,69	0,11	0,10	0,38	—	9,85	63,0
" " . . . .	1,0120	3,42	4,10	0,12	0,41	0,55	0,26	10,84	63,2
" Stern . . . .	1,0133	3,59	4,86	0,17	0,41	0,56	—	12,04	59,7
" Döllnitz . . . .	1,0127	3,23	4,57	0,22	0,32	—	—	11,03	59,0
" " . . . .	1,0135	3,83	4,32	0,25	0,35	0,68	0,18	11,98	64,0
" Würze . . . .	1,0420	1,72	10,80	0,01	0,37	6,96	0,13	14,24	24,2
Gose { nach 48 Stunden	1,0178	3,86	5,07	0,12	0,28	1,50	0,17	12,79	60,4
jung { nach 4 Wochen									
(sauer) . . . .	1,0110	3,64	3,82	0,73	0,36	0,50	0,15	11,10	65,6
Gose nach 4 Tagen . .	1,0090	2,94	3,20	0,12	0,26	0,50	0,15	9,08	64,8

japanische Biere mit einer Stammwürze von 13 % waren in bezug auf Aussehen und Geschmack sehr minderwertig. Von vier dänischen Bieren waren zwei mit starkem Zuckerzusatz eingebraut. Die Stammwürzen schwankten zwischen 11,27 und 14,17, der wahre Vergärungsgrad zwischen 61,8 und 70,3 %. Ein australisches Bier war hell und niedrig vergoren, es hatte eine Stammwürze von 13,2 % und einen wahren Vergärungsgrad von 48,6 %.

*Verfahren, eisenhaltiges Bier herzustellen.* Chemisch reines metallisches Eisen, am besten in Form von Kugeln, die vorher durch Behandeln mit Alkohol und Äther keimfrei gemacht sind, werden in Fässer gelegt, die dann in üblicher Weise mit Bier vom Lagerfaß gefüllt werden. Nach 8—10tägigem Lagern bei etwa 15° kann das fertige Eisenbier auf Flaschen gefüllt werden. Die Menge des von dem Bier aufgenommenen Eisens ist von dem Säuregehalt des verwendeten Bieres und der Größe der Angriffsfläche, die das Eisen bietet, abhängig. Durch den Eisengehalt wird der Geschmack selbst sehr dünnen Bieres voll und angenehm süßpappig, sowie das Schaumbildungs- und Haltungsvermögen vergrößert. D. R.-P. 164 245. Dr. M. Barsickow<sup>1</sup>, Berlin.

*Verfahren zur Herstellung eines alkoholfreien oder sehr alkoholarmen bierartigen Getränkes.* D. R.-P. 160 496 von Wahl und Henius, Chicago. Die von der verzuckerten, nicht gekochten Maische abgezogene und gekühlte Würze wird ungekocht der Gärung unterworfen und erst nach der Gärung nach tunlichster Entfernung der Hefe zum Zwecke der Austreibung des Alkohols und der gleichzeitigen Hopfung mit Hopfen gekocht und alsdann abgekühlt. Dann wird das fertige Getränk entweder mittels Einleitung von

1. Apoth.-Ztg. 1905, 972.

Kohlensäure oder mittels gelinder Nachgärung mit Kohlensäure imprägniert und so ein dem normalen Bier sehr ähnliches wohl-schmeckendes Getränk erhalten, das sich Monate lang hält<sup>1</sup>.

*Beiträge zur Gerstenbeurteilung*; von C. Bleisch und P. Regensburger<sup>2</sup>.

*Zur Extraktbestimmung in Gersten*; von A. Reichard und G. Purrucker<sup>3</sup>. Verf. teilten zu der von ihnen zur Extraktbestimmung in Gersten<sup>4</sup> empfohlenen Methode folgende Änderung mit: 25 g Gerstenmehl werden mit 100 ccm Wasser und einem Zusatz von 8 ccm eines filtrierten Malzauszuges stehen gelassen, statt wie früher mit Wasser allein. Der weitere Gang der Untersuchung ist derselbe wie früher angegeben.

*Über Malzanalyse*; von Ford und Guthrie<sup>5</sup>.

*Zur Bestimmung des Extraktgehaltes im Malze*; von Bergdolt<sup>6</sup>. Verf. hat Untersuchungen von Malz nach der Reimschen Methode<sup>7</sup> angestellt, welche ergaben, daß die von Reim konstatierten Differenzen zwischen der Proportionalitätsmethode einerseits und der Zweifiltrats- bzw. Treberfiltratsmethode andererseits bestätigt wurden. In der vom Verf. beschriebenen Ausführungsweise kann die Treberfiltratsmethode gut zur Extraktbestimmung im Malze verwendet werden. Wenn es aber auf große Genauigkeit ankommt, so kann man zum Vergleiche der Praxisausbeute mit der Laboratoriumsausbeute nur den mit der Zweifiltrats- bzw. Treberfiltratsmethode unter eventuellem kräftigen Aufkochen der Maische erzielten Wert heranziehen. Die Proportionalitätsmethode wird jedoch, insoweit es sich um Massenanalysen handelt, kaum durch eine andere zu ersetzen sein.

*Zum Ausbau der Malzanalyse*; von G. Graf<sup>8</sup>. Verf. ist der Ansicht, daß die Gärversuche bei der Malzuntersuchung sowohl aus theoretischen wie aus praktischen Gründen nicht in das Analysenprogramm passen. Es wird mit Schwierigkeiten für die Untersuchungsanstalten verbunden sein, gleiche Hefen von gleichen Eigenschaften zu erhalten und die durch die Vergärung der Analysenwürzen erhaltenen Resultate werden sich mit denen der Praxis nicht decken. Schließlich beschrieb Verf. noch ein abgekürztes Verfahren zur Bestimmung des Vergärungsgrades, welches gestattet, denselben in möglichst kurzer Zeit (72 Stunden) und auf einfache Weise festzustellen.

*Zur Reform der Extraktbestimmung im Malze*; von C. Bleisch und P. Regensburger<sup>9</sup>. Verff. empfehlen zur Bestimmung der Extraktausbeute im Malze folgendes Verfahren: Das Malz wird zunächst wie üblich gemaischt; nach Eintritt der Verzuckerung wird die ganze Maische auf einem Asbestnetz 20 Minuten gekocht, dann auf 65° abgekühlt, 10 g eines frischen Grünmalzauszuges hinzugegeben und verzuckert. Nach Eintritt der Verzuckerung läßt man noch 10 Minuten bei 65—70° stehen und maischt dann wie gewöhnlich ab. Der Extrakt des Grünmalzauszuges (1 Teil Grünmalz auf 3 Teile Wasser) muß durch einen besonderen Versuch bestimmt

1. Pharm. Centralh. 1905, 900. 2. Zeitschr. ges. Brauw. 1905, 625; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, II, 867. 3. Zeitschr. ges. Brauw. 1905, 87. 4. Dieser Bericht 1904, 688. 5. Journ. Inst. Brewing 1905, 326; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, II, 869. 6. Zeitschr. ges. Brauw. 1905, 597 u. 617. 7. Ebenda 1884, 45. 8. Ebenda 1905, 865. 9. Ebenda 818.

werden. Die Analyse würde nach dieser Methode etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden länger in Anspruch nehmen.

*Über Malzanalyse*; von Ford und Guthrie<sup>1</sup>. Verf. beschäftigten sich mit der Wasser- und Extraktbestimmung im Malze. Sie fanden, daß die Ausschaltung des Sauerstoffs beim Trocknen sehr wesentlich ist und empfehlen, letzteres im Wasserstoff-, Kohlen-säure- oder Leuchtgasstrom vorzunehmen. Für die Extraktbestimmung halten Verf. die Methode von Heron für zweifellos die beste.

*Welche Mindestforderungen sind an Malz für Malzkaffee zu stellen?*; von H. Trillich<sup>2</sup>. Verf. ist der Ansicht, daß die Minimalanforderung an Malz eine durchschnittliche Blattentwicklung von halber Kornlänge ist.

## Wein.

*Die Moste des Jahrganges 1904 aus den deutschen Weinbau-gebieten*; von K. Windisch<sup>3</sup>.

*Ergebnisse der Weinstatistik für 1903*<sup>4</sup>.

*Über Luxemburger Naturweine des Jahrganges 1902*; von J. Weiwers<sup>5</sup>. Verf. gab die Untersuchungsbefunde von 50 Proben Luxemburger Naturweine des Jahrganges 1902 an.

*Die schweizerische Weinstatistik*. Dritter und vierter Jahrgang 1903 und 1904. Bearbeitet vom schweizerischen Vereine analytischer Chemiker<sup>6</sup>.

*Über österreichische und ungarische Naturweine von den Ernten der Jahre 1900 bis 1903* berichtete Bruno Haas<sup>7</sup>.

*Der volle Geschmack der Weine* ist nach A. Muntz<sup>8</sup> auf das Vorhandensein des Pektins zurückzuführen. Die löslichen Pektinstoffe in den Trauben vermehren sich, je mehr die Reife der Trauben vorschreitet, während bei der Gärung ein Teil derselben wieder als gummiartige Stoffe abgeschieden wird. Der Reifezustand ist aber jedenfalls von großem Einflusse auf die Löslichkeit des Pektins und somit auch auf die Güte des Weines in bezug auf den vollen Geschmack.

*Das künstliche Altern der Weine und Spirituosen*; von E. Pozzi-Escot<sup>9</sup>. Verf. schlug ein Verfahren zum künstlichen Altern des Weines etc. vor. Die alkoholischen Flüssigkeiten wurden mit einer katalytischen Substanz in Berührung gebracht, bei Gegenwart oder Abwesenheit von Ozon, Luft, bei mehr oder weniger hohen Temperaturen; dann werden sie unter Druck erhitzt.

*Über das Altern der Weine*; von Ph. Malvezin<sup>10</sup>.

*Physikalische Chemie des Weines*; von Th. Paul<sup>11</sup>. Es ist ein altes Problem, die physiologische (schmeckende) Säure des

1. Journ. Inst. Brewing 1905, 326; Wochenschr. Brauerei 1905, 360.  
2. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 119. 3. Ebenda 321.  
4. Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheits-Amt 1905, 1; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 43. 5. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 661. 6. Ebenda 1906, I, 543. 7. Zeitschr. Landw. Versuchsw. Österr. 1905, 801; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 546. 8. Compt. rend. 1905, 846. 9. Bull. Assoc. Chim. Sac. et Distill. 1905, 114. 10. Ebenda 130; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 540. 11. Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheits-Amte Bd. 23, Heft 1.

Weines auf chemischem Wege zu bestimmen. Der Wein ist eine alkoholisch-wässrige Lösung von Elektrolyten und Nichtelektrolyten. Die titrimetrische Bestimmung des Säuregehaltes gibt kein Maß für den physiologischen Säuregehalt, denn man schmeckt nur die  $H^+$ -Ionenkonzentration, nicht aber die undissoziierte Säure. Zur Bestimmung der ersteren eignet sich sehr gut die Geschwindigkeit, mit der der Wein Zucker invertiert. Verf. empfiehlt hierzu einen einfachen Apparat (doppelwandiger Becher, zwischen den Wandungen Heizflüssigkeit, innen Wasser), mit dem die Inversionsmessung bei  $76^\circ$  leicht durchzuführen ist. Wie verschieden Säuretiter und  $H^+$ -Konzentration sein können, wird an einer Tabelle vieler Weinsorten gezeigt. Beim Traminer ist z. B. der Titer 4,94, die  $H^+$ -Konzentration aber nur 0,4, beim Geisenheimer sind die entsprechenden Zahlen 12,35 und 1,23. Verdünnt man den Wein, so nimmt der Säuretiter natürlich proportional mit der Verdünnung ab, die  $H^+$ -Konzentration, also der Säuregeschmack, zuerst fast gar nicht, zum Schlusse plötzlich, eine Tatsache, die aus der Dissoziationstheorie folgt, aber bei den »taufenden« Weinhändlern nur sehr schwer Glauben fand, bis sie durch den Versuch überzeugt wurden. Dissoziationstheoretisch selbstverständlich ist, daß gewisse Weine sauer bleiben, auch wenn man noch so viel Zucker hinzusetzt. Ebenso verringert Salzzusatz die Säure nur dann, wenn das Salz dasselbe Anion hat, wie die am meisten vorhandene Säure.

*Über ein rasches alkoholometrisches Verfahren;* von M. Sesé<sup>1</sup>. Mit einer Pipette bringt man 5 ccm einer etwa 20 %igen alkoholischen Lösung von Benzoessäure in ein reines, trockenes Reagensglas und läßt dann langsam unter Umschütteln die auf ihren Alkoholgehalt zu prüfende Flüssigkeit aus einer Bürette hinzufießen. Beim Eintritte einer auch in stark gefärbten Lösungen deutlich sichtbaren Trübung liest man die Zahl der gebrauchten ccm ab, zieht davon 0,1 ccm als Überschuß ab und entnimmt dann einer vorher auf Grund bekannter Mengen angefertigten Tabelle oder auf Millimeterpapier gezeichneten Kurve direkt den gesuchten Alkoholgehalt. Außer größeren Mengen Essigsäure scheinen die Weinbestandteile nicht zu stören.

*Zur Bestimmung der flüchtigen Säuren im Weine* machten K. Windisch und Th. Röttgen<sup>2</sup> den Vorschlag, nicht 200, sondern 300 ccm Destillat herzustellen und zu titrieren. Zu fordern, daß der Wein so lange destilliert werde, bis das Destillat gegen empfindliches, blauvioletttes Lackmuspapier völlig neutral reagiert, halten sie für zu weitgehend, da dieses Ziel bisweilen unerreichbar ist. In 300 ccm Destillat sind auch bei Rotweinen und stark stichigen Weinen praktisch die gesamten flüchtigen Säuren enthalten. In allen Fällen bleibt der Fehler weit unter 0,01 g in 100 ccm; Unterschiede von der Größe, wie sie beim Abdestillieren von nur 200 ccm vorkommen, sind vollkommen ausgeschlossen.

1. Anales Socied. espan. de fisica y quimica 1905, 84.  
f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 70.

2. Zeitschr.



Zur *indirekten Bestimmung der flüchtigen Säuren im Weine* verfährt man nach den Verff.n folgendermaßen: Man titriert die Gesamtsäure in 25 ccm Wein in üblicher Weise. Dann dampft man 25 ccm Wein in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade auf 3—5 ccm ein, löst den Rückstand in etwa 25 ccm heißem Wasser auf, verdampft wieder bis auf 3—5 ccm, löst nochmals in 25 ccm heißem Wasser und dampft zum dritten Male bis auf 3—5 ccm ein. Den in heißem Wasser gelösten Rückstand titriert man wie die Gesamtsäure. Man erhält so die nichtflüchtigen Säuren des Weines berechnet als Weinsäure. Zieht man die Menge der nichtflüchtigen Säuren von der Gesamtsäure ab und multipliziert den Unterschied mit  $\frac{4}{5}$ , so erhält man die flüchtigen Säuren des Weines als Essigsäure berechnet. In einem Nachtrage<sup>1</sup> zu dieser Arbeit brachten Verff. eine Literaturübersicht, aus der man die Wandlungen in der Methodik bei der Bestimmung der flüchtigen Säuren des Weines erkennen kann.

Ad. Beneschovsky<sup>2</sup> bestimmte die *flüchtigen Säuren in italienischen Weinen* und fand, daß von 30 Weinen nur 12 unter 1 ‰, alle anderen 1—3 ‰ flüchtige Säuren enthielten. Nach den im Sammelwerke des italienischen Ackerbauministeriums verzeichneten 1035 Weinanalysen enthielten nur 36 ‰ der Weine unter 1 ‰ flüchtige Säuren (hier als Weinsäure berechnet). Trotzdem ist selbst bei einem Gehalt von 2—2½ ‰ an flüchtigen Säuren nur selten ein Essigstich wahrzunehmen; er wird wahrscheinlich durch den hohen Alkohol- und Extraktgehalt verdeckt.

*Über den Natrongehalt des Weines.* Bei den Weinrevisionen war es O. Krug<sup>3</sup> aufgefallen, daß sich in den Büchern einiger Weinpantcher der Bezug von größeren Mengen Natriumbikarbonat und Natriumphosphat nachweisen ließ. Eine nähere Prüfung dieses Umstandes förderte denn auch einige Weine zu Tage, die zwar ihrer Zusammensetzung nach völlig innerhalb der durch das Gesetz vom 2. Juli 1901 gezogenen Grenzen für Naturweine blieben, die aber, wenn die Asche weiter untersucht wurde, den abnorm hohen Gehalt von 16—41 mg Na<sub>2</sub>O in 100 ccm Wein aufwiesen. Verf. untersuchte, um Unterlagen zu bekommen, 48 Naturweine der Rheinpfalz und fand, daß die Natrongehalte zwischen 4 und 6 mg in 100 ccm Wein schwankten und der Gehalt an Na<sub>2</sub>O in der Gesamtasche in etwa 80 ‰ der Fälle kaum 1 ‰ derselben betrug. Die von Windisch angegebene Menge von 0,015 g ist für deutsche Weine als zu hoch anzusehen. Solche Weine, die über 10 mg Natron enthalten, sind als gesetzwidrige Kunstprodukte anzusprechen, wenn dabei der Chlor- bzw. Kochsalzgehalt ein normaler ist und die äußere Beschaffenheit des fraglichen Weines den Verdacht nahe legt. Nach Versuchen von Kulisch ist eine Düngung mit Natron-

1. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 278. 2. Ber. d. Österr. landw. Vers.-Wea. 1905, 78. 3. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 417.

salpeter ohne irgend erheblichen Einfluß auf den Natrongehalt der Asche des auf derartigem Boden gewachsenen Weines.

*Nachweis und Bestimmung der Zitronensäure im Weine;* von L. Robin<sup>1</sup>. Zum Nachweise und zur Bestimmung der Zitronensäure im Weine empfiehlt Verf. folgendes Verfahren: 25 ccm Wein werden nach dem Aufkochen mit 3 ccm einer 40 %ig. Lösung von neutralem Bleiacetat gefällt. Man läßt alsdann einige Minuten kochen, filtriert den entstandenen Niederschlag ab und digeriert ihn nach mehrmaligem Auswaschen mit 10 %ig. Essigsäure bei ungefähr 90° 5 Minuten lang. Nach dem Erkalten gießt man die Flüssigkeit durch ein kleines Filter, behandelt den Rückstand noch zweimal mit 10 %ig. Essigsäure und wäscht zwei- bis dreimal mit kaltem Wasser nach. Die so erhaltene Lösung von zitronensaurem und weinsaurem Blei zersetzt man durch Schwefelwasserstoff und dampft das Filtrat vom Schwefelblei bis zum Verschwinden des Geruches nach Essigsäure ein. Den Rückstand bringt man mit 5 ccm 90 %ig. Alkohol in Lösung, neutralisiert mit konzentrierter Kaliumcarbonatlösung und Tournesolpapier als Indikator, säuert wieder mit 0,5 ccm Eisessig an, gießt die alkoholische Flüssigkeit in ein Becherglas und behandelt in gleicher Weise den Rückstand noch zweimal mit je 5 ccm Alkohol und 0,5 ccm Eisessig. Die vereinigten Auszüge läßt man 1 Stunde lang an einem kalten Orte stehen, filtriert den Niederschlag von Weinstein ab und wäscht mit 10 ccm des essigsäurehaltigen Alkohols nach. Das Filtrat versetzt man mit 5–6 Tropfen gesättigter alkoholischer Cadmiumacetatlösung, sammelt den Niederschlag von zitronensaurem Cadmium und trocknet und wägt denselben nach dem Auswaschen mit 90 %ig. Alkohol. Durch Multiplikation mit 0,5378 erhält man den Zitronensäuregehalt. Um den gewogenen Niederschlag als zitronensaures Cadmium zu identifizieren, löst man denselben in einer kochenden Mischung von 4–5 ccm Wasser und 15–20 Tropfen einer Lösung von 2,5 g Quecksilberoxyd in 50 ccm Wasser und 10 ccm Schwefelsäure und fügt nach 2–3 Minuten langem Kochen 4–5 Tropfen einer 1 %ig. Kaliumpermanganatlösung zu, wobei ein weißlicher Niederschlag die Anwesenheit von Zitronensäure anzeigt.

*Zur Bestimmung des Gerbstoffgehaltes der Weine* ist nach L. Kramszky<sup>2</sup> eine ammoniakalische Zinksulfatlösung geeignet. 25 g Zinksulfat werden in Wasser gelöst, mit Ammoniak versetzt, bis der entstandene Niederschlag von Zinkhydroxyd wieder gelöst, dann noch mit 300 ccm Ammoniak und mit Wasser auf 1 Liter aufgefüllt. Der auf gewogenem Filter ausgewaschene, bei 100–130° getrocknete und gewogene Niederschlag wird im Gooch-Tiegel geglüht, der Inhalt mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure oxydiert, letztere vorsichtig verdampft und darauf geglüht. Die Differenz des getrockneten und des geglühten Niederschlages gibt das Gewicht des Gerbstoffes. Durch seine Versuche stellte Verf. fest,

1. Annal. chim. anal. 1904, 453.  
44, 756.

2. Zeitschr. f. anal. Chem. 1905,

daß in reinen Gerbstofflösungen mittelst der ammoniakalischen Zinksulfatlösung gute Resultate erhalten werden, daß ferner die normalen Bestandteile der Weine keinen Einfluß auf die Fällung des Gerbstoffes mit ammoniakalischer Zinksulfatlösung haben und daß auch der Farbstoff nicht gefällt wird.

*Über die quantitative Bestimmung des Lecithins in den Traubenkernen und den Weinen;* von F. Muraro<sup>1</sup>. Verf. hat 100 g gut gewaschene, getrocknete Traubenkernchen bei 40–50° 6 mal mit je 200 ccm absolutem Alkohol behandelt, das Extrakt in Äther gelöst, mit Kaliumnitrat und Natriumkarbonat verascht und in der Asche die Phosphorsäurebestimmung ausgeführt. Dieselbe Operation wurde auch bei 80° ausgeführt. Nach ersterer Methode erhielt Verf. 0,0034 g, im zweiten Falle 0,0044 g Phosphorpentoxyd. Von einem Weine von dem Berge Nanto wurden sodann 500 ccm Wein bei 40–50° eingedampft, der Rückstand mit Seesand gepulvert und 5 mal bei 45–50° mit je 200 ccm absolutem Alkohol extrahiert und wie oben verfahren. In gleicher Weise wurde ein zweiter Versuch bei 80° durchgeführt. Aus demselben Weine wurde im ersteren Falle 0,0097 g und im zweiten Falle 0,0045 g Phosphorpentoxyd erhalten.

*Eine zuverlässige Prüfung von Wein auf Fluor.* Nach Ch. Blarez<sup>2</sup> fügt man zu 150 ccm Wein, der nötigenfalls mit Alkalisulfatlösung versetzt wird, 10 ccm 10 %iger Baryumacetatlösung hinzu, schüttelt kräftig um und läßt absetzen. Der Niederschlag besteht aus Baryumsulfat, Farbstoffen, Baryumtartrat und dem gesamten als Fluorbaryum gefällten Fluor. Man wäscht den Niederschlag aus, trocknet ihn und verascht im Platintiegel. Nach dem Zusatze von etwas Schwefelsäure wird der Tiegel erhitzt und dabei mit einer Glasplatte bedeckt, die auf der Unterseite mit Karnaubawachs überzogen ist, in welches das Glas teilweise freilegende Linien gezogen sind. Der entstehende Fluorwasserstoff ätzt das Glas deutlich.

*Schweflige Säure im Moste<sup>3</sup>.* Sehr viele Heferassen zeigen sich mehr oder weniger empfindlich gegen die Giftwirkung der schwefligen Säure, so daß sowohl Obst- wie Traubenmoste in zu stark geschwefelten Fässern schlecht oder garnicht vergären. Am empfindlichsten ist die wilde Hefe, die besonders in Fruchtmosten unerwünschte Gärungserscheinungen hervorruft, *Saccharomyces apiculatus*. Schon 65 mg SO<sub>2</sub> im Liter verhindern ihr Wachstum. Müller-Thurgau empfiehlt deshalb die Obstmoste vor der Gärung schwach einzubrennen (in schwach geschwefelte Fässer zu bringen), um diese schädliche Heferasse auszuschließen. Auch die Hefe *Saccharomyces Pastorianus* II (Hansen) ist gegen SO<sub>2</sub> wenig widerstandsfähig. Bei den echten Weinhefen, *Saccharomyces ellipsoideus*, ist die Empfindlichkeit eine verschiedene und scheint mit stärkerer Gär-

1. Gaz. chim. Ital. 1905, 314.

2. Bull. des trav. de la Soc. d. Pharm. de Bordeaux 1904, 321; d. Chem.-Ztg. 1905, 48.

3. Centralbl. f. Bakteriell. II. Abt. 1905, 139; d. Pharm. Centralh. 1905, 287.

kraft geringer zu sein. Durch fortgesetzte Kultur in geschwefelten Mosten gelang es, Heferassen zu züchten, die auch zu stark eingebrannte Moste noch zur Gärung zu bringen vermögen, selbst wenn der Gehalt an  $\text{SO}_2$  200 mg und mehr im Liter beträgt.

*Über den Zusatz an Chlorammonium und phosphorsaurem Ammonium zu Wein;* von Meißner<sup>1</sup>. Verf. wies durch verschiedene Versuche nach, daß durch den Zusatz von Chlorammonium und Ammoniumphosphat zum Weine eine Vermehrung des Extraktgehaltes nicht stattfindet, sondern daß vielmehr ein kleiner Rückgang desselben zu bemerken ist, den Verf. auf eine vermehrte Tätigkeit der Hefe, wodurch auch die Extraktstoffe angegriffen werden, zurückführt.

*Über das Vorkommen von Arsen in Weinen;* von H. D. Gibbs und C. C. James<sup>2</sup>. Bei der Untersuchung kalifornischer Rotweine wurden Verf. durch das häufige Vorkommen von Teerfarbstoffen veranlaßt, gewisse Proben auch auf die Anwesenheit von Arsen zu prüfen. Dabei wurde auffallenderweise auch in einigen Proben, die sonst frei von fremden Beimengungen waren, Arsen gefunden. Es wurde daraufhin eine größere Anzahl verschiedener Weine auf die Anwesenheit von Arsen geprüft. Von 329 untersuchten Proben waren 38 arsenhaltig, und zwar je 19 Flaschen- und Faßweine. Der Arsengehalt betrug in Maximo 1 : 20 000 000; bei späteren Untersuchungen wurden aber auch größere Mengen gefunden, in einem Falle 1 : 2500 000. Der Arsengehalt dieser Weine kann nach Ansicht der Verf. nicht in allen Fällen auf dieselbe Quelle zurückgeführt werden. Als wahrscheinlichste Quellen sehen Verf. an: bei Weinstöcken angewendete arsenhaltige Sprengungsmittel, den zum Schwefeln der Fässer benutzten Schwefel und vielleicht auch das zum Flaschenreinigen verwendete Bleischrot.

*Zum Nachweise von Abrastol (Asaprol) in Wein und Fruchtsäften* empfiehlt H. Leffmann<sup>3</sup> die Reaktion, welche das Abrastol ( $\beta$ -naphtolmonosulfonsaures Calcium) mit saurem Quecksilberniträt gibt. Ungefähr 20 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit werden mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit ungefähr dem gleichen Volumen Petroläther ausgeschüttelt. Die Lösung wird abgelassen und einige Tropfen der sauren Merkurinitratlösung (Quecksilber in der doppelten Gewichtsmenge Salpetersäure gelöst und mit der fünffachen Menge Wasser versetzt) hinzugefügt, wobei die Quecksilbernitratlösung schnell gelb und darauf leuchtend rot wird.

*Über die Veränderungen der Zusammensetzung der Weine durch Schönen mit Hausenblase, Gelatine, Eiweiß und Spanischer Erde* brachten K. Windisch und Th. Röttgen<sup>4</sup> weitere Mitteilungen, aus denen hervorgeht, daß die chemische Zusammensetzung der Weine durch die Schönung nur wenig beeinflußt wird; ganz besonders gilt dies von den gebräuchlichsten Schönmitteln, der Hausenblase und der Gelatine. Durch die Schönmittel wird nur der Gerbstoff vermindert. Gute Spanische Erde verändert die Weine fast garnicht, kohleisuren Kalk enthaltende Erde darf natürlich nicht benutzt werden.

1. Weinbau u. Weinhandel 1905, 445.  
1905, 1484. 3. Chem.-Ztg. 1905, 1086.  
Nahr.- u. Genußm. 1905, 129.

2. Journ. Amer. Chem. Soc.  
4. Zeitschr. f. Unters. d.

*Über ein verwerfliches Verfahren der Weinschönung* berichtete R. Bömer<sup>1</sup>. Verschiedene Proben von Moselweinen hinterließen ein blaues Sediment von Eisenerrocyanid und enthielten Zink. In anderen Proben wurden bis zu 28 mg Zinksulfat gefunden. Wenn Kaliumferrocyanid zu Moselweinen zugefügt wurde, wurden Spuren von Blausäure frei. Durch Nachforschung ergab sich, daß die Weine entsprechend den Angaben von Windisch<sup>2</sup> durch Zufügen von Zinksulfat und nachherigen Zusatz einer äquivalenten Menge Kaliumferrocyanid geklärt worden waren. Eine Warnung gegen dies Verfahren ist britischen Weinhändlern und Importeuren zugegangen.

*Über die sogenannte Rückverbesserung der Weine*; von K. Windisch<sup>3</sup>.

*Über den Ursprung des Farbstoffes der Weintrauben und gewisser Früchte; Mittel zur Vermehrung der Beständigkeit des Traubenfarbstoffes im Weine*; von E. Crouzel<sup>4</sup>.

*Über das Verschwinden der Farbe in Weißweinen* berichtete R. Gr. Smith<sup>5</sup>. Aus den Proben zweier Weine, welche, wenn dem Faß entnommen, ihre Farbe verloren und einen schwarzen, pulverigen Niederschlag ausfallen ließen, wurde ein Bacterium isoliert, welches wahrscheinlich mit *B. ascendens* Henneberg identisch ist. Den Vorgang selbst faßt Verf. als die Wirkung einer Oxydase auf, welche von einem Essigpilz gebildet wird.

*Über die Verwendung von Zuckerkouleur zum Färben von Weißwein*; von K. Windisch<sup>6</sup>.

*Über die Riechstoffe des Weines und des Weinbrandes*; von X. Rocques<sup>7</sup>. Ester, Aldehyde, Acetale und höhere Alkohole kommen neben ätherischen Ölen als Riechstoffe in Betracht. Die flüchtigen Säuren sind ständige Produkte der alkoholischen Gärung. Die Gärung verläuft um so günstiger, je weniger Säure vorhanden ist. Der Most ist im allgemeinen schon zu sauer, so daß Duclaux die flüchtigen Säuren direkt als ein Notprodukt der Hefezellen bezeichnet hat. Am wenigsten hemmend wirkt Äpfelsäure, etwas mehr Zitronen- und Weinsäure. Die Höhe der Temperatur wirkt bei den einzelnen Hefen verschieden. Alles, was die Gärung verlangsamt, erhöht die Bildungsintensität der flüchtigen Säuren, so z. B. hoher Säuregehalt des Mostes, zu wenig Hefe etc. Der Mindestgehalt an flüchtiger Säure beträgt pro Liter 0,15–0,20 g (berechnet als  $H_2SO_4$ ). Die Esterbildung folgt anderen Gesetzen. In einem Gemische von Wasser, Alkohol und Säure neigt sich die Bildung der Ester einem Gleichgewichtszustande zu, der von der Temperatur unabhängig und nur von den Mengenverhältnissen der Komponenten abhängig ist. Die Esterbildung erfolgt um so schneller, je größer der Säuregehalt und je geringer der Alkoholgehalt ist. Sie geht in einem Säuregemische schneller vor sich und ist auch von der Art der Säure abhängig.

*Einiges über kranke Jungweine und deren Behandlung*; von J. Schindler<sup>8</sup>. Verf. empfiehlt zur Entfernung einer Trübung, die durch die übliche

- 
- |  |   |
|--|---|
| 1. Analyst 80, 264; d. Biochem. Centralbl. 1905, 455.                              | 2. Dies. Bericht 1903, 616.   |
| 3. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 385.                         | 4. Rép. Pharm. 1905, 59; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 87. |
| 5. Proc. Linn. Soc. N. S. Wales 1904, 213.   | 6. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 344.                      |
| 7. Rev. génér. de Chem. pure et applic. 8, 141; d. Chem. Centralbl. 1905, I, 1507. | 8. Weinlaube 1905, 39 u. 50.  |

Kellerbehandlung nicht zu entfernen ist, das Pasteurisieren oder Schwefeln. Anstatt des Abbrennens mit Schwefel empfiehlt Verf. die Verwendung von Natriumbisulfit und zwar 5 g auf 1 hl. 8—10 Tage nach dem Schwefeln ist der Wein zu schönen und zu filtrieren und auf leicht geschwefelte Fässer abzuziehen. 1—2 Tage nach der Behandlung ist der Schwefelgeruch verschwunden; auch läßt sich die Schweflige Säure kaum noch chemisch nachweisen.

*Über die Wirkung von kohlensaurem Kalk auf essigstichige Weine und Moste;* von Felix Reis<sup>1</sup>. Aus des Verf.s Versuchen geht hervor, daß durch einen Zusatz von kohlensaurem Kalk die Gesamtsäure stark zurückgeht, während der Essigsäuregehalt nur zu einem geringen Teil herabgesetzt wird.

*Die Diastasen bei den Krankheiten der Weine;* von Ph. Malvezin<sup>2</sup>. Die Ursachen der Weinkrankheiten sind nach Verf. die von den betreffenden Mikroorganismen erzeugten Diastasen. So wird von *Mycoderma aceti* und *Micrococcus oblongus* eine Oxydase gebildet, Glykogenase genannt. Bei der Milchsäuregärung findet einfach eine Umlagerung der Atome und Spaltung des Zuckermoleküls statt, die der durch die Zymase bei der Alkoholgärung erzeugten ähnlich ist und ein der Zymase ähnliches Enzym voraussetzen läßt, das vom Verf. Pastorase genannt wird. Bei der Mannitgärung kommt eine Hydrogenase zur Geltung, für die der Name Mannitase vorgeschlagen wird. Verf. hält es für nützlich, alle die als Krankheitserreger verdächtigen Mikroorganismen im Hinblick auf die von ihnen erzeugten Diastasen zu studieren, um dadurch zu einer zuverlässigen Behandlungsweise der Krankheiten zu kommen.

*Dürfen konzentrierte Dessertweine (Süd-, Süßweine) zur Verbesserung herber Weine verwendet werden?;* von K. Windisch<sup>3</sup>. Verf. machte darauf aufmerksam, daß Dessertweine fast immer in Form von Mosten oder Rosinen eingeführt und im Inlande verarbeitet werden und daher zur Verbesserung bzw. Rückverbesserung minderwertiger oder herber Weine nach dem Weingesetze nicht verwendet werden dürfen.

*Die künstliche Färbung von Marsalawein mit Teerfarbstoffen;* von G. Possetto<sup>4</sup>. Die Farbe ist bei allen Marsalatypen dieselbe; sie ergibt sich aus dem Goldgelb des Catarotto bzw. Inzoglia und dem tiefen Braun des Mostes und gilt bei Händlern und Konsumenten geradezu als äußeres Kennzeichen der Echtheit. Da nun der bei der Herstellung verwendete gekochte Most sich wegen des Ausgangsmaterials und seiner Herstellungsmethode ziemlich teuer stellt (mehr als 100 Lire das Hektoliter), so verteuert er den fertigen Wein eben um 3—5 Lire für das Hektoliter. Dazu kommt, daß häufig genug der gekochte Most in dem Weine einen Niederschlag von Weinstein und dadurch eine Trübung hervorruft, die weitere Klärung nötig macht. Schließlich erfordert der ganze Prozeß auch eine gewisse Zeit und »Zeit ist Geld«. Verf. hat nun nachgewiesen, daß von einigen, allerdings wenigen, Fabriken, zu denen die bekannten großen Firmen nicht gehören, folgender Fälschungsprozeß angewandt wird: Sie kaufen echten Marsala von 18—20 % Alkoholgehalt; diesem setzen sie etwa 50 % weißen sardinischen

1. Weinbau u. Weinhandel 1906, 347. 2. Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1906, 1064; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 541.  
3. Weinbau u. Weinhandel 1906, 314. 4. Giornale di Farmacia, Turin, Bd. XIV, Heft 4 und 5.

Wein, geringster Qualität, aber mit hohem Alkoholgehalte, zu. Die Mischung überlassen sie einige Zeit sich selbst, filtrieren und färben dann die blaß gewordene Masse mit »Caramellin«. Den so fabrizierten Wein bringen sie dann als echten Marsala, sogar unter dem pomphaften Titel »Marsala padronale« oder »di fatoria speciale«, in den Handel. Das »Caramellin« ist ein Gemisch aus zwei Teerfarbstoffen, Säuregelb und Bordeaux S. Die Farbstoffe sind zwar an sich für den menschlichen Organismus unschädlich; selbstverständlich ist ein solcher Wein aber kein Marsala.

*Über einige Irrtümer bezüglich der portugiesischen »Geropigas« und über die Behandlung der Weine von Porto; von A. J. Ferreira da Silva<sup>1</sup>.*

*Die Beurteilung der Portugiesenweine und die geltenden Grenzzahlen für Rotweine; von P. Kulisch<sup>2</sup>.* Verf. veröffentlichte eine Druckschrift, betreffend Zusammensetzung und Beurteilung der Portugiesenweine. Verf. ist der Ansicht, daß kein Grund vorliegt, den Portugiesenweinen eine Sonderstellung im Gesetze einzuräumen.

Als Tokayer darf nach dem am 1. März 1906 in Kraft tretenden Handelsvertrage mit Österreich-Ungarn nur noch Ausbruchwein aus folgenden Gebieten verkauft werden: aus dem Zempliner Komitat aus den Ortschaften Bekecs, Erdöbénye, Erdőhorváti, Golop, Jozseffalva, Károlyfalva, Bodrogkeresztur, Kisfalud, Legyesbénye, Mád, Monok, Bodrog-Olaszi, Olaszliszka, Ond, Petrehó, Batka, Sáros-patak, Sátorajauhely, Szegilong, Szerencs, Szőlöske, Tallya, Tarczal, Tokaj, Tolcsa, Kistoronya, Vámosujfalu, Végardó, Zombor, Bodrog-Zsadány, aus dem Abauj-Tornaer Komitat aus der Ortschaft Abauj-Szántó. Da der Preis des echten Tokayers ein sehr hoher ist, so empfiehlt Eckhardt<sup>3</sup> als Ersatz die Ausbruchweine aus dem Kuzst-Oedenburger-Preßburger Weingebiet als Medizinal-Ungarweine zu verwenden.

*Über die Zusammensetzung von Tokayer Trockenbeeren; von Ludwig Krámszky<sup>4</sup>.*

*Über die Weine aus Trockenbeeren* berichtete Kallivogas<sup>5</sup>. Zur Weinbereitung wurden die Trockenbeeren, welche 18—21 % Wasser und 60—70 % Glykose enthielten, mit Wasser im Diffusionsverfahren vollkommen ausgezogen und die Auszüge mit ausgewählten Hefen vergoren. Da die Moste während der Gärung leicht von Pilzkrankheiten ergriffen wurden, bei denen Bisulfit gute Dienste leistete, so mußten Hefen verwendet werden, die an Schweflige Säure gewöhnt waren. Im Weine ist nach der Schönung im Mittel etwa 0,175 g Schweflige Säure im Liter enthalten. Da der Wein gewöhnlich arm an Säure ist, so setzt man 30—50 g Weinsäure auf 100 Liter zu.

*Über Wermutwein* berichtete A. Beythien<sup>6</sup>. Ein als Deut-

1. Rev. di chimio. pura e applic. 1905, No. 1; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 88.

2. Weinbau u. Weinhandel 1905, 453.

3. Südd. Apoth.-Ztg. 1905, 683.

4. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u.

Genußm. 1905, II, 671.

5. Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Distill. 1905, 942.

6. Jahresbericht des städt. Unters.-Amtes Dresden 1904.

scher Medizinal-Wermutwein bezeichnetes Getränk ergab bei der Analyse folgende Resultate: Spez. Gewicht 1,0347, Alkohol 12,43 g, Mineralstoffe 0,091 g, Phosphorsäure 0,006 g, Gesamtsäure (Weinsäure) 0,383 g und Glycerin 0,542 g in 100 ccm. Das Alkohol-Glycerin-Verhältnis betrug 100:4,4; Teerfarbstoffe waren vorhanden. Es lag demnach ein Kunstprodukt vor, welches nach folgender Vorschrift bereitet worden war: 775 l Apfelwein, 250 l Samos-Ausbruch, 678 l Zuckerwasser, 10 l Farbstofflösung, 85 l Kräuterextrakt und 227 l Weingeist.

*Ist die gewerbemäßige Nachahmung von Wein für die Zwecke der Essigbereitung nach dem neuen Weingesetze zulässig?; von Kulisch<sup>1</sup>.*

*Die Herstellung von Kunstweinen und von Nährstoffen aus Trestern, Weinkhefe u. s. w. und ihre Verwendung bei der Essigfabrikation; von Rothenbach<sup>2</sup>.*

*Darstellung praktisch steriler Apfelmoste; von G. Perrier<sup>3</sup>.* Um einen völlig hefefreien Apfelmost zu gewinnen, hat man nur nötig, die zuvor mit Wasser abgewaschenen Äpfel 5—10 Minuten lang in eine 8‰ige wässrige Formaldehydlösung zu legen, sie von neuem abzuwaschen, abtropfen zu lassen, in üblicher Weise zu zerkleinern und auszupressen. Die hierbei zur Verwendung kommenden Gefäße und Apparate sind ebenfalls zuvor mit einer 4‰igen Formaldehydlösung zu waschen. Der auf diese Weise bereitete Most gärt nicht von selbst, ist als solcher versandfähig und anscheinend unbegrenzt haltbar. Versetzt man ihn durch Zusatz von Hefe in Gärung, so erhält man einen guten, vollständig formolfreien Apfelwein.

*Die Herstellung des Apfelweins und seine Verzuckerung; von E. Saillard<sup>4</sup>.*

*Über die Herstellung von süßem Apfelwein; von G. Warcollier<sup>5</sup>.* Verf. versetzt den Most, der möglichst wenig Sauerstoff gelöst enthielt, mit einer begrenzten Menge Hefe und läßt die Gärung unter Luftabschluß vor sich gehen. Hierbei hört die Gärung von selbst auf, bevor aller Zucker vergoren ist. Man muß alsdann den Wein unter Luftabschluß abziehen.

*Über Mittel zur Verbesserung des Weines berichtete B. Haas<sup>6</sup>.* *Colle rapide*, ein von einer französischen Firma hergestelltes Klärmittel, war Hausenblasenlösung mit Sulfit; ein Klärpulver bestand aus Kochsalz, Sulfit und unreinem Leim. Eine andere französische Firma will essigstichig gewordene Weine durch eine Reinkultur von *Bacterium Pasteurianum* heilen, die sie unter dem Namen *Serum acetique* in den Handel bringt. Dieses »Serum«, eine trübe, dunkelbraune, nach Ammoniak riechende Brühe, stellt eine ungefähr 50%ige Kalilauge dar, in der 3—4 % Leim gelöst sind. Zwei andere französische Klärmittel, *Leukol* und *Appertol*, bestehen im wesentlichen aus Kaliumbisulfit, welches durch Rotweingeläger rötlich gefärbt ist. Zur Ansäuerung der Maische und des Weines wird *Oenanthal* empfohlen, eine unreine 94 %ige Zitronensäure. Als reell in der Wirkung erwies sich bei der Nachprüfung ein als

1. Deutsche Essigindustrie 1905, 66; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 50. 2. Ebenda. 3. Compt. rend. 140, 824—25.

4. Zeitschr. Ver. Deutsch. Zucker-Ind. 1905, 440; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 542. 5. Compt. rend. 1905, 1711. 6. Ber. der k. k. landw. Versuchs-Stat. 1904, 48.



»*Imperial Ferment Vinaire*« benanntes Mittel. Dasselbe stellt ein graues Pulver dar, das sich in einem Glasgefäße befindet; es ist getrocknete Hefe, die mit Phosphaten und Weinsäure gemischt ist; hierzu fügt man den Inhalt eines zweiten Glases, bestehend aus 94 % Zucker und 6 % Weinsäure. Der Zucker des Mostes wird nach diesem Zusatz vollständig vergoren, wodurch eine Nachgärung vermieden wird. Bei den zuckerreichen Mosten der südlichen Länder könnte der Zusatz des Mittels Vorteile bieten. Ein anderes Fermentpulver bestand aus getrockneter, nicht mehr lebensfähiger Hefe mit Weinsäure und weinsaurem Kalk.

Über die Zusammensetzung einer Rotweinkouleur berichtete G. Kappeller<sup>1</sup>. Die sirupartige, rotbraune, klebrige Flüssigkeit, welche in Wasser im Verhältnis von 5 : 1000 gelöst eine im Aussehen dem Rotwein ähnliche Lösung darstellte, enthielt, wie die Analyse ergab, zwei Stoffe, von denen der eine ein roter Teerfarbstoff war. Das spezifische Gewicht betrug 1,1955, die Trockensubstanz 48,9 %, Alkohol war nicht nachzuweisen; der Gehalt an Gesamtzucker betrug 9,8 % und derjenige der Mineralstoffe 1,1 %. Weiter ergab die Analyse, daß der Farbstoff aus Karamel und einem Bordeaux-Farbstoff bestand. Ersterer soll dem Extrakt den Anschein von eingedicktem Rotwein geben und wohl auch die allzu leuchtende Farbe des Teerfarbstoffs dämpfen.

### Spirituosen.

Über die Vereinheitlichung der Methoden zur Bestimmung der hauptsächlichsten Nebenbestandteile in den Spirituosen; von E. Barbet<sup>2</sup>. Verf. empfiehlt die Aufstellung einheitlicher Verfahren zur Bestimmung der Säuren, Ester, Aldehyde, höheren Alkohole und des Furfurols, kritisierte die gebräuchlichen Verfahren und gab selbst einige Methoden an. Für die Bestimmung der Säure empfiehlt Verf. 100 ccm Alkohol mit 100 ccm Wasser zu verdünnen und nach Zusatz von 5 Tropfen Lackmus mit Kalksaccharatlösung (1 ccm = 0,01 Essigsäure) zu titrieren. Wenn es sich um gefärbte Flüssigkeiten handelt, so stellt man sich zweckmäßig eine neutrale Vergleichsflüssigkeit vom gleichen Farbenton mit alkoholischer Bismarckbraunlösung her. Zum Zwecke der Esterbestimmung muß man die alkoholische Flüssigkeit reichlich mit Wasser verdünnen und die Verseifung mit der dreifachen Menge der zur Verseifung notwendigen Menge Alkali und zwar mit Kalksaccharat vornehmen. Etwa frei gemachtes Ammoniak wird in einer Wasser und wenig Lakmustinktur enthaltenden Vorlage aufgefangen und in den Kolben zurückgegossen. Zur Vermeidung einer Oxydation des Alkohols arbeite man im Vakuum. Zur Bestimmung der höheren Alkohole werden 100 ccm des auf 50 % verdünnten Alkohols zur Zerstörung der Aldehyde mit m-Phenylendiamin oder mit Anilinosphosphat gekocht; dann werden genau 75 ccm abdestilliert und 10 ccm Destillat mit 10 ccm reiner Schwefelsäure eine Stunde lang im Chlorcalciumbade auf 120° erhitzt. Die erkaltete Flüssigkeit

1. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 729.

2. Bull. Assoc. Chem. Sucri. et Distill. 1905, 252.

wird in einem Kolorimeter mit der von einem Alkohol erhaltenen verglichen, der 0,667 g Isobutylalkohol in 1 l 66,7 %ig. Alkohol enthält.

*Die Bestimmung von Amylalkohol in alkoholischen Flüssigkeiten* führt man nach E. Beckmann<sup>1</sup> zweckmäßig auf folgende Weise aus: Die zu untersuchende Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, bis der Gehalt an Alkohol nicht mehr als 20 Volumprozent beträgt. Von dieser Flüssigkeit werden 50 ccm in einem Scheidetrichter von ungefähr 250 ccm Inhalt dreimal nacheinander mit je 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff einige Sekunden kräftig durchgeschüttelt. Die einzelnen Portionen des Tetrachlorkohlenstoffs werden in einem zweiten, gleichgroßen Scheidetrichter vereinigt und zweimal mit je 20 ccm Wasser ebenfalls kräftig geschüttelt. Die gewaschene Tetrachlorkohlenstofflösung bringt man in eine starkwandige Stöpselflasche von etwa 100 ccm Inhalt, fügt 2 g Kaliumbisulfat und 1 g Natriumnitrit hinzu, schüttelt durch und läßt einige Minuten stehen. Zur Entfernung der Alkalisalze wird wieder in einen Scheidetrichter abgegossen, und der Rückstand zweimal mit wenig Tetrachlorkohlenstoff gewaschen. Die überschüssige salpetrige Säure wird beseitigt durch kurzes Schütteln mit etwa 20 ccm gesättigter Natriumbikarbonatlösung. Die Tetrachlorkohlenstofflösung läßt man nun in etwa 75 ccm konzentrierte Schwefelsäure fließen, die in einem anderen Scheidetrichter bereit gehalten sind. Nach kräftigem Durchschütteln gießt man das Ganze langsam unter Umschwenken auf etwa 150 g zerstoßenes Eis. Das letztere wird verflüssigt und man erhält eine Lösung von ungefähr Zimmertemperatur. Die Titration des so gebildeten Amylnitrits mit Kaliumpermanganat erfolgt nun, indem Permanganat in einem Überschuß von 20 % (vorher zu ermitteln!) zugesetzt und mit Ferroammoniumsulfat zurücktitriert wird.

*Über die Bestimmung der höheren Alkohole in den Branntweinen*; von X. Rocques<sup>2</sup>. Verf. hatte früher darauf hingewiesen, daß man bei kolorimetrischen Bestimmungen der höheren Alkohole unter Verwendung von Schwefelsäure nur bei genauer Einhaltung von Temperatur und Zeit brauchbare Werte erzielt. Verf. berichtete nun über das Verhalten des Amyl- und Isobutylalkohols und brachte letzteres in Kurven zur Anschauung. Bei der Versuchstemperatur von 100° geben diese Alkohole von einander abweichende Resultate, diese nähern sich bei 120° und decken sich fast vollständig bei 130°. Verf. hält es für zweckmäßig, den jetzt gebräuchlichen Isobutylalkohol als Vergleichsflüssigkeit beizubehalten, wenn auch in den Branntweinen der Amylalkohol vorherrscht, denn man kann die Ergebnisse mit Hilfe der Kurven als Amyl- oder Isobutylalkohol ausdrücken.

*Über zwei Modifikationen des Apparates nach Röse-Herzfeld zur Bestimmung der höheren Alkohole* berichtete J. Graftian<sup>3</sup>.

1. Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungsm. 1905, II, 148. 2. Ann. chim. anal. 1905, 103. 3. Bull. Soc. Chim. Belg. 1905, 28; d. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 353.

Verf. hat, da die Teilung von 20—21,4 ccm überflüssig ist, weil die geringste Volumenzunahme von 20 ccm Chloroform beim Schütteln mit 100 ccm 30 %ig. Alkohol 1,4 ccm beträgt, diesen Teil der Skala durch eine 1,4 ccm fassende Erweiterung ersetzt. Das Rohr ist von 21,4 ccm bis 22,7 ccm in  $\frac{1}{50}$  ccm geteilt, wobei die Teilstücke 2 mm von einander entfernt sind, so daß noch  $\frac{1}{100}$  ccm abgelesen werden kann. Die ganze Länge des Apparates beträgt 37 cm. In einer zweiten Modifikation ist das gradierte Rohr an die Mischkugel mittels eines Glasschliffes angeschlossen und kann bei abgenommener Mischkugel durch einen Glasstöpsel verschlossen werden. Der Zweck dieser Anordnung ist der Ersatz bezw. die Kontrolle der Volumenmessung durch die Wägung. Beide Apparate werden von der Firma Ströhlein & Co. in Düsseldorf angefertigt.

*Über die Bestimmung der höheren Alkohole in Branntweinen;* von Ph. Schidrowitz und Fr. Kaye<sup>1</sup>. Verff. prüften die Methoden von E. Beckmann<sup>2</sup>, von Allen-Marquardt in der Abänderung von Schidrowitz und die kolorimetrische von Girard und Cuniassé nach. Verff. kamen zu dem Resultate, daß die Methode von Beckmann in der von letzterem veröffentlichten Form unbrauchbar ist. Das Verfahren von Allen-Marquardt halten sie bei sorgfältigster Ausführung für das zuverlässigste von allen.

*Praktische Folgerungen aus neueren Untersuchungen über Maischeinfektion.* Bei einer Untersuchung von Holzproben von Bottichen aus Brennereien fand Henneberg<sup>3</sup> 92 % der Proben infiziert. Von den gefundenen Bakterien können Kugelbakterien nicht als direkt schädlich angesehen werden, Buttersäurebazillen kommen in der Maische nicht auf, und Essigsäurebazillen sind nicht schädlich, da sie erst sekundär auftreten. Am schädlichsten sind die wilden Milchsäurebazillen. Die Milchsäurebildung erfolgt bei den gewöhnlichen Kulturformen am besten bei 50° C., bei den wilden Milchsäurebazillen auch bei niedrigerer Temperatur. Die Hauptquelle einer wilden Milchsäurebakterieninfektion ist in der Hefe zu suchen, weniger oder garnicht kommen in Betracht das Bottichholz, Leitungen und der Staub der Luft. Die Infektion äußert sich derart, daß noch in der gärenden Maische Milchsäure gebildet wird, was übrigens auch von den Kulturmilchsäurebazillen geschehen kann. Die Milchsäure schädigt dann die Kulturhefe. Zur Verhinderung der Infektion einer Maische müssen die Milchsäurebakterien abgetötet werden; auch ist eine stete Kontrolle der Hefe erforderlich.

*Reinheitskriterien für gegorene und destillierte Flüssigkeiten;* von Ph. Schidrowitz<sup>4</sup>. Verf. besprach die Verfälschung und fälschliche Bezeichnung von Lebensmitteln, insbesondere von Wein, Brandy und Whisky.

*Die Ätherzahl des Kognaks verändernde Bedingungen* sind nach Phil. Schidrowitz und Fred. Kaye<sup>5</sup> die Qualität der Glasflaschen und des Wassers. Flaschen, welche die geringste alkalische Reaktion zeigen, sollen verworfen werden. Einige Flaschen von klarem, weißen Glase und scheinbar bester Beschaffenheit wurden

1. Analyst 1905, 190.

2. Dies. Bericht 1900, 631 u. 1901, 597.

3. Chem.-Ztg. 1905, 217.

4. Journ. Soc. Chem. Ind. 1905, 176; d.

Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 47.

5 The Analyst

Vol. XXX, 1905, 149/155; d. Pharm. Ztg. 1905, 604.

mit destilliertem Wasser gefüllt, wenige Tropfen Phenolphthalein zugefügt und einige Tage beiseite gestellt. Die Flüssigkeiten nahmen bald eine mehr oder weniger rosenrote Farbe an, und nach 10 Tagen waren 0,3—1,2 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normalsäure zur Neutralisation nötig. Von großer Wichtigkeit ist auch die Art des Wassers, welches zum Verdünnen des Kognaks benutzt wird. Destilliertes Wasser hat sehr wenig, wenn überhaupt, Einfluß auf die Ätherzahl, nichtdestilliertes, aber sonst ausgezeichnetes Wasser kann einen Verlust von 15, ja sogar 30 pro Liter in der Ätherzahl herbeiführen. Leitungswasser beeinflusst die Farbe des Kognaks in ausgedehnterem Maße als destilliertes.

*Über die Zusammensetzung der Weinbranntweine* berichtete X. Rocques<sup>1</sup>. Verf. untersuchte 22 Proben von Branntweinen aus Weinen der Charante des Jahrganges 1904 und fand auf 100 Liter reinen Alkohol berechnet:

	Säuren	Aldehyde	Ester	Höhere Alkohole	Furfurol
Mittel . . . .	18,6 g	14,6 g	121 g	211,4 g	2,4 g
Schwankungen	10,0—37,7 g	3,8—33,5 g	65,9—218 g	115—292,4 g	0,2—4,4 g

Verf. fand, daß bei der Destillation der Weine Säuren nur in ganz geringen Mengen übergehen, Aldehyde in größerer Menge und die höhern Alkohole fast vollständig. Furfurol bildet sich bei der Destillation in verschiedener Menge und zwar in Glasgefäßen nur in Spuren, reichlicher in Kupfergefäßen.

*Vergleichende Versuche über einige im öffentlichen chemischen Laboratorium zu Cognac hergestellte Branntweine*; von A. Baudoin<sup>2</sup>. Verf. berichtete über einige selbst destillierte Branntweine. Die ersten Anteile der Destillation enthielten in reichlicher Menge Aldehyde, Säuren, Ester und höhere Alkohole, während der Nachlauf neben Säuren und Estern auch Furfurol enthielt.

*Bemerkungen über die Geschichte des Branntweins, besonders Whisky und Brandy*; von T. Fairley<sup>3</sup>.

*Studie über die Kirschbranntweine*; von E. Kayser und F. Dienert<sup>4</sup>. Verff. besprechen die bei der Herstellung von Kirschbranntweinen im allgemeinen zur Verwendung kommenden Früchte, sowie die Gewinnung der vergorenen Getränke aus denselben. Sodann berichteten Verff. über die von ihnen angestellten Gärungsversuche mit verschiedenen Hefesorten.

*Eine Reihe von echten holländischen Likören*, wie Curacao, Persico, Half om Half, wurden von Parow und Ellrodt<sup>5</sup> auf ihren Gehalt an Stärkesirup untersucht, und dieser zu 10—15 % festgestellt. Ein deutscher Likör, der zum Vergleich herangezogen war, enthielt keinen Stärkesirup. Diese Ergebnisse sind insofern von Bedeutung, als der Stärkesirup bei den teuren holländischen

1. Compt. rend. 1905, 511. 2. Journ. d. Pharm. et d. Chim. 1905, 449.

3. Analyst 1905, 298; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, II, 483.

4. Annal. de la Science Agronomique 1905, 209; Zeitschrift f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 49.

5. Chem.-Ztg. 1905, 217.

Marken keinesfalls in der Absicht zugesetzt sein kann, die Fabrikationskosten zu vermindern, vielmehr unbestreitbar aus technischen Gründen verwendet wurde, um ein besseres Produkt zu erzielen.

*Die Süßstoffe verschiedener Liköre;* von E. Parow und E. Ellrodt<sup>1</sup>. Verf. halten die Verwendung von Kapillärsirup bei der Herstellung von Fruchtsäften, Marmeladen und Likören für nicht unstatthaft, da nicht gewinnstüchtige Motive, sondern rein technische Gründe für eine solche Verwendung sprechen. An Wert steht nach den Verff.n der Kapillärsirup dem Rübenzucker nicht nach. Auch die feinsten holländischen Liköre weisen einen Gehalt an Stärkesirup von 10–15 % auf.

### Hefe.

*Oberhefe und Unterhefe;* von E. Chr. Hansen<sup>2</sup>. Verf. hat Untersuchungen darüber angestellt, ob eine wirkliche Umwandlung von Unterhefe in Oberhefe stattfindet. Er fand dabei, daß der Übergang von der Untergärungsform in die Obergärungsform leichter vor sich zu gehen scheint, als umgekehrt. Die beiden physiologischen Formen, die Oberhefe und Unterhefe, können sich also auseinander entwickeln.

*Über die Selbstverdauung der Hefe;* von J. Effront<sup>3</sup>. Verf. fand bei seinen Versuchen, daß die Erscheinungen der Selbstverdauung der Bierhefe auf enzymatische Wirkungen zurückzuführen sind und es gelang ihm, den Verlauf der Selbstverdauung in bestimmter Richtung zu beeinflussen.

*Über Schwefelwasserstoffbildung durch Hefe;* von H. Will<sup>4</sup>. Verf. berichtete betreffend die Literatur über die Ursachen des sogen. »Böcksern« des Weines.

*Über die Gärkraft der Bäckereihefe;* von G. Chabot<sup>5</sup>. Verf. brachte einen Überblick über die gesamte die Gärkraft betreffende Literatur, wobei der erste Teil die Definition des Begriffes »Gärkraft« (Triebkraft), der zweite die Ursachen, von welchen die Gärkraft bedingt, der dritte die Umstände, von welcher sie beeinflußt, und schließlich der vierte Teil die zur Wertbestimmung der Gärkraft vorgeschlagenen Methoden enthält.

*Der Einfluß von Formaldehyd auf die Vermehrungsenergie und Gärungsenergie, sowie auf die Generationsdauer verschiedener Hefearten;* von J. Hirsch<sup>6</sup>.

### Essig.

*Verkehr mit Essig.* Vom Königl. Sächs. Ministerium d. I. ist verfügt worden, daß im Verkehr mit Essig die Verwendung von Flüssigkeitsmaßen und Faßhähnen aus Metall zu vermeiden sei und daß für »Essig« schlechthin oder »Speiseessig« ein Gehalt an Essigsäure von mindestens 3 %, für »Weinessig« ein solcher von

1. Zeitschr. Spiritusind. 1905, 68. 2. Centralbl. f. Bakteriologie. Abt. II, 1905, 358. 3. Monit. scientif. 1905, 485. 4. Zeitschr. f. d. ges. Brauwes. Bd. 28, Nr. 7. 5. Bull. Soc. Chim. Belg. 1904, 351 u. 416. 6. Allg. Zeitschr. Bierbrauerei u. Malzfabr. 1905, 351, 366 u. 387; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 476.

5 % und für »Essigsprit« ein solcher von 7 % verlangt werden soll. Über die Bezeichnung »Weinessig« bleibt eine weitere Verfügung vorbehalten<sup>1</sup>.

Über die Gegenwart von Acetylmethylkarbinol in gewissen Essigsorten des Handels berichtete Pastureau<sup>2</sup>. Verf. wies in einem Essig, der mit Alkohol einen Niederschlag gab und Fehlingsche Lösung in der Kälte stark reduzierte, Acetylmethylkarbinol nach. Zur quantitativen Bestimmung wurden 50 ccm Essig mit Soda neutralisiert und bis zur Trockne destilliert. Das Destillat wurde mit Soda alkalisch gemacht und nach Zusatz von Ammoniak mit 10 ccm  $\frac{1}{10}$  N-Silbernitratlösung versetzt, nach 24 Stunden auf 100 ccm aufgefüllt, filtriert und der Überschuß an Silber titrimetrisch bestimmt. Verf. fand 3,256 g Acetylmethylkarbinol in 1 Liter. Nach des Verf.s Ansicht rührt die Gegenwart desselben von der Wirkung von Bazillen der Gattung *Tartricus* her.

Zur Beurteilung des Weinessigs teilte W. Fresenius<sup>3</sup> mit, daß die Glycerinbestimmung für sich keinen ausschlaggebenden Wert hat, weil stichiger Wein, der zumeist das Rohmaterial für die Weinessigfabrikation bildet, bereits einen Glycerinverlust erlitten haben kann. Mößlinger hat dieselben Beobachtungen gemacht. Bei der Essiggärung können bis zu 40 % des vorhandenen Glycerins verschwinden. Eine Verminderung erfährt aber auch die Weinsäure und Phosphorsäure.

Zur Bestimmung des Extraktgehaltes der Weinessige empfiehlt P. Köpcke<sup>4</sup> aus dem nach dem Eindampfen noch freie Essigsäure enthaltenden Rückstand durch Zugabe einiger (2—5) ccm Wassers und abermaligem Eindampfen die Essigsäure zu entfernen. Das Befeuchten mit Wasser und Eindampfen muß natürlich sofort nach dem erstmaligen Eindampfen geschehen. Merbliche Verluste an Glycerin treten hierbei nicht ein, während dieselben bei doppeltem Trocknen im Wassertrockenschrank ins Gewicht fallen.

Zur Analyse des Weinessigs; von A. Froehner<sup>5</sup>. Verf. berichtete über einen unter Verwendung von 50 % Wein hergestellten Essig, der einen Gehalt von 7—9 % Essigsäure aufwies. Verf. untersuchte den verwendeten Wein, die daraus bereitete Maische und den aus drei Essigbildnern erhaltenen Essig und erhielt im wesentlichen dieselben Resultate wie Farnsteiner<sup>6</sup>. Es findet keine wesentliche Zerstörung von Stoffen des Weines bei der Essiggärung statt; ausgenommen ist das Reduktionsvermögen, welches eine Erhöhung — wie Farnsteiner meint, durch aldehydartige Körper, die bei der Gärung entstehen — erfährt. Da die meisten Weine, die zur Verarbeitung gelangen, einen Gärungsfehler aufweisen und infolgedessen regelmäßig Milchsäure in ihnen enthalten zu sein scheint, schreibt Froehner den Aldehydgehalt der Spaltung

1. Pharm. Centralh. 1905, 384.  
1905, 593.

2. Journ. de Pharm. et de Chim.  
Genußm. 1905, II, 121.

3. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, 84.

4. Pharm. Centralh. 1905, 84.

5. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 361.

6. Dies. Bericht 1899, 655.

der Milchsäure bei der weiteren Gärung zu. Er empfiehlt außerdem, der Milchsäure (nach Möslinger bestimmt) mehr Beachtung bei der Beurteilung des Weinessigs zu schenken. Verf. fand in den drei untersuchten Essigproben 0,215, 0,221 und 0,247 g Milchsäure in je 100 ccm.

*Zur Beurteilung von Weinessig und dessen Abkömmlingen;* von A. Jonscher<sup>1</sup>. Auf den Gehalt des Essigs an Extrakt und Mineralbestandteilen hat man bislang großen Wert gelegt, indem bei Annahme eines Minimalextraktgehaltes von 1,6 % und eines Minimalaschengehaltes von 0,13 % bei Wein im Sinne des Weingesetzes für Weinessig, bei dessen Herstellung 20 % Wein verwendet wurde, ein Minimalgehalt von 0,32 % Extrakt und 0,026 % Mineralbestandteile verlangt wurde. Auf diese Werte kann man nach Verf. kein besonderes Gewicht legen, da dieselben teils durch die Essiggärung stark verändert werden, teils auch durch geeignete Zusätze auf den normalen Gehalt gebracht werden können. Ebenso soll auch der Glyzeringehalt bei der Gärung schwinden.

*Eine Studie über die Chemie des Hausmacher-Apfelweinessigs;* von L. L. van Slyke<sup>2</sup>.

*Über Honigessig;* von J. J. Hofman<sup>3</sup>. Im Haag ist die erste Honigessigfabrik errichtet. Verf. hat das Produkt derselben wiederholt untersucht und veröffentlichte folgendes Resultat der Untersuchungen: Der Honigessig hat eine orange-goldgelbe Farbe, einen angenehmen milden Geruch und Geschmack. Das spezifische Gewicht betrug 1,015, der Essigsäuregehalt betrug 4,83 %, das Extrakt (Trockenrest bei 100°) 2,81 %, der Gehalt an Mineralbestandteilen 0,042 %, die Polarisation im 200 mm-Rohr — 1° 21'. Die Lösung des Trockenrestes reduzierte sowohl Fehlingsche Lösung als auch Nylanders Reagens. Durch Destillation des zuvor neutralisierten Honigs wurde ein farbloses Destillat erhalten, das keinen Alkohol enthielt und reinen Honiggeruch hatte. Mineralsäuren und Metallverbindungen waren nicht vorhanden.

*Über einen grünen Essig* berichtete G. Salomone<sup>4</sup>. Der Essig besaß eine etwas grünliche Färbung, die auch durch mehrmaliges Filtrieren sich nicht beseitigen ließ und bei mehrtägigem Stehen an der Luft in Braunfärbung überging. Die Ursache der Grünfärbung war ein Eisengehalt (0,0047 % Eisen) des Essigs und auch des Bodensatzes (0,0064 %). Ebenso zeigte einer vom Verf. aus demselben Wein, der 0,0021 % Eisen enthielt, bereiteter Weinessig Grünfärbung.

### Wasser.

*Über die Beurteilung von Trinkwasser, insbesondere von Brunnen und Quellwasser nach dem chemischen Befunde;* von Droste<sup>5</sup>.

1. Ztschr. f. öffentl. Chem. 1905, 467. 2. Experim. Stat. Rec. 1905, 899; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 551. 3. Pharm. Weekbl. 1905, Nr. 85. 4. Giorn. Farm. Chim. 1905, 241. 5. Apoth.-Ztg. 1905, 843.

*Die Beurteilung des Wassers für Molkereizwecke*; von Hesse<sup>1</sup>.

*Über den Ursprung der grünen Färbungen der natürlichen Wässer und über die Unverträglichkeit von Kalk-, Ferri- und Humusverbindungen in denselben*; von W. Spring<sup>2</sup>.

*Zur Bestimmung der Transparenz von Flüssigkeiten*; von H. Büeler de Florin<sup>3</sup>.

*Verfahren zur Bestimmung des Trübungsgrades eines Wassers*; von J. F. Liverseege<sup>4</sup>. Verf. empfiehlt zur Bestimmung des Trübungsgrades eines Wassers die von den Optikern benutzten Buchstaben zu verwenden unter Anwendung eines beiderseitig geschlossenen Glasrohres von 2 Fuß Länge. Die Buchstaben bringt man 6 Zoll von der Röhre an. Ist der für ein normales Auge auf 2,5 Fuß lesbare Buchstabe durch die 2 Fuß tiefe Wasserschicht noch zu lesen, so ist der Trübungsgrad = 0. Wenn der normal auf 4 Fuß lesbare Buchstabe durch die 2 Fuß tiefe Wasserschicht gerade noch auf 2,5 Fuß Entfernung gelesen werden kann, so beträgt der Trübungsgrad  $4 - 2,5 = 1,5$ ; und so weiter. Für sehr schwach trübe Wässer ergeben sich dann die Werte 0,5—1,5, für schwach trübe 2,5—4,5, für trübe 6—38, und für sehr trübe mehr als 38.

*Zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs durch Natriumsulfit*; von L. Legler<sup>5</sup>. Eine 300—600 ccm fassende, mit dicht schließendem Glasstöpsel versehene Flasche wird mit dem betreffenden Wasser angefüllt und eine 5 ccm Natriumsulfitlösung (mit 2 %  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) enthaltende Pipette bis zum Boden der Flasche eingeführt, worauf man ihren Inhalt ausfließen läßt. Nachdem man die Pipette langsam herausgezogen hat, wird gemischt und die durch Sauerstoff nicht oxydierte schweflige Säure zurücktitriert. Man gießt zu diesem Zweck den Inhalt der Flasche in eine abgemessene Menge überschüssiger Jodlösung, spült mit wenig zuvor ausgekochtem Wasser nach und titriert endlich das noch vorhandene Jod mittels Natriumthiosulfat zurück. Bei der Titerstellung verfährt man, soweit es die Handhabung der Pipette anlangt, in derselben Weise wie beim Versuch. Nach der Formel:

$$\frac{1000}{V-5} \cdot f(n-m) \cdot \frac{O}{100}$$

findet man die Milligramme Sauerstoff in einem Liter Wasser; wobei V das Volumen der Flasche, m die bei der Titerstellung und n die beim Versuche verbrauchten ccm Natriumthiosulfatlösung, O die 100 ccm der Jodlösung entsprechenden Milligramm Sauerstoff und f einen Faktor bedeutet, welcher das Verhältnis der Thiosulfatlösung zu der Jodlösung angibt.

*Modifikation der Sauerstoffbestimmung im Wasser nach W. Winkler*; von H. Noll<sup>6</sup>. Um bei der Sauerstoffbestimmung im Wasser den störenden Einfluß der organischen Substanz zu beseitigen brachte Winkler eine Korrektur an; diese gibt nach des Verf.s

1. Molkerei-Ztg., Berlin, 1905, 181 u. 193; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 417. 2. Bull. Acad. roy. Belg. 1905, 300; Chem. Centralbl. 1905, II, 1046. 3. Chem.-Ztg. 1905, 567. 4. Journ. Soc. Chem. Ind. 1905, 45. 5. Pharm. Centralh. 1905, 272. 6. Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 1767.



Untersuchungen falsche Resultate. Verf. stellte einige Untersuchungen an, um die Korrektur der ursprünglichen Sauerstoffbestimmung mehr anzupassen und brachte die Ergebnisse als vorläufige Mitteilung.

*Nachweis von Ammoniak im Wasser;* von Trillat und Turchet<sup>1</sup>. 20—30 ccm Wasser versetzt man in einem Reagenzglas mit 3 Tropfen einer 10%igen Jodkaliumlösung und fügt dann 2 Tropfen einer konzentrierten Alkalihypochloritlösung hinzu: bei Gegenwart von Ammoniak entsteht eine dunkle Färbung der Mischung, die so beständig ist, daß sie auch zu einer kolorimetrischen Bestimmung der Ammoniakmenge dienen kann. Hierzu bemerkten Cavalier und Artus<sup>2</sup>, daß die Empfindlichkeit der Reaktion zu gering ist, sie tritt erst bei einem Gehalt von 3 mg Ammoniak im Liter ein, während das Neßlersche Reagens noch 0,1 mg im Liter Wasser erkennen läßt.

*Zur Bestimmung des Ammoniaks in natürlichen Wässern* wies Charitschkoff<sup>3</sup> darauf hin, daß diese Wässer außer Ammoniak auch Amine enthalten können, die bei der kolorimetrischen Bestimmung mit dem Neßlerschen Reagens gleichfalls eine Färbung geben.

*Zur Bestimmung von Nitriten im Wasser;* von W. P. Mason<sup>4</sup>. Auf eine Fehlerquelle bei der Bestimmung des Nitritgehaltes im Wasser machte Verf. aufmerksam. Das destillierte Wasser nimmt leicht aus der Laboratoriumsluft Nitrit, herrührend von den brennenden Bunsen-Brennern, auf.

*Zur Bestimmung der Salpetrigen Säure im Wasser* nach der Methode von Trommsdorff stellte L. Legler<sup>5</sup> Versuche über den Einfluß des Luftsauerstoffs auf die Genauigkeit des Resultates an. Es ergab sich aus den Versuchen, daß es notwendig ist, den im Wasser gelösten Sauerstoff auszuschalten. Verf. gab hierfür einen Apparat an, vermittlest dessen auf der Zeitdauer bis zum Auftreten der Blaufärbung bei bestimmten Temperaturen die Menge der vorhandenen Salpetrigen Säure sich ergibt.

*Über das Verfahren Frerichs' zur Bestimmung der Salpetersäure im Wasser;* von Utz<sup>6</sup>. Verf. hat das Verfahren von Frerichs<sup>7</sup> zur Bestimmung der Salpetersäure im Wasser einer Nachprüfung unterzogen und gefunden, daß dasselbe befriedigende Resultate liefert, auch bei Gegenwart von Chloriden. Will man absolut richtige Werte erhalten, so wird man immer wieder auf das Verfahren von Schulze-Tiemann zurückgreifen müssen.

*Zur Bestimmung der Salpetersäure im Wasser mittels Nitron;* von M. Busch<sup>8</sup>. Verf. empfiehlt das Nitron zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Nitate im Wasser, da die gasvolumetrische Methode umständlich und nach der Indigomethode nur

1. Presse med. 1905, 102. 2. Bull. Soc. Chim. 1905, 745. 3. Chem.-Ztg. 1905, 960. 4. Jour. Amer. Chem. Soc. 1905, 614. 5. Pharm. Centralh. 1905, 181. 6. Chem.-Ztg. 1905, 177. 7. Dies. Ber. 1903, 631. 8. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 464.

annähernde Werte zu erhalten seien. Je nach Ausfall der qualitativen Prüfung hat der quantitativen Fällung eine entsprechende Einengung des Wassers voranzugehen. Tritt die Abscheidung der Nitronnitratkristalle erst nach einer Stunde ein, so wird man 500 ccm Wasser auf 70–80 ccm abdampfen müssen, sind weniger als 25 mg  $\text{N}_2\text{O}_5$  zugegen, so muß 1 Liter eingeengt werden. Das nicht eingeengte sowie das eingeengte Wasser (100 ccm) wird bis fast zum Sieden erhitzt, 10 Tropfen verdünnte Schwefelsäure und 10–12 ccm Nitronlösung hinzugefügt und das Gefäß 1–1½ Stunden in Eiswasser eingestellt. Diese Behandlung ist nötig, weil das Nitronnitrat nicht absolut unlöslich in Wasser ist. Der Niederschlag wird in einem Neubauer-Tiegel oder Asbestfilterröhrchen gesammelt, abgesaugt, mit dem Filtrat nachgespült und mit nur 10 ccm Eiswasser, das in 4–5 Portionen aufzugießen ist, nachgewaschen. Die angeführten Beleganalysen, von Mertens ausgeführt, beweisen, daß man unter diesen Umständen reines Nitronnitrat quantitativ erhält. Der Niederschlag wird bei 105–110° C. bis zum gleichbleibenden Gewicht (1 Stunde) getrocknet und gewogen. Die Berechnung erfolgt nach der Formel:  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\cdot\text{HNO}_3$ . Das gefundene Gewicht, multipliziert mit  $^{63}/_{175}$ , ergibt die Menge der vorhandenen Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ). Die Rückstände und Filtrate lassen sich wieder auf Nitron verarbeiten. Es gelingt außerdem auch die Nitrite neben den Nitraten durch diese Methode zu bestimmen. Die möglichst konzentrierte Lösung der Salze läßt man unter Kühlung auf fein gepulvertes Hydrazinsulfat tropfen (für 0,1 g  $\text{NaNO}_2$  etwa 0,25 g Sulfat), verdünnt nach beendeter Einwirkung und fällt mit Nitron.

*Eine genaue Methode zur Bestimmung des organischen Stickstoffs im Trinkwasser;* von J. C. Brown<sup>1</sup>. Verf. empfiehlt folgende Methode: In einer geeigneten Kupfer- oder Glasretorte werden 200 ccm, oder je nach der Reinheit eine größere oder kleinere Menge des zu untersuchenden Wassers mit 20 ccm einer durch längeres Auskochen von Ammoniak befreiten Lösung, welche im Liter 500 g Kalihydrat und 50 g Kaliumpermanganat enthält, versetzt. Man destilliert die Flüssigkeit nun ab und fängt das Destillat in Mengen von je 100 ccm auf. Nachdem 200 ccm abdestilliert sind, versieht man den Kühler mit einem Röhrchen, das in reines Wasser eintaucht, destilliert weiter bis zur Trockne und erhitzt den Rückstand dann noch eine halbe Stunde. Das Volumen dieses letzten Destillates wird ebenfalls auf 100 ccm gebracht. Der Kolbeninhalt wird nun abgekühlt, 250 ccm destilliertes Wasser zugesetzt und die Destillation in derselben Weise nochmals wiederholt. Sind die zuletzt aufgefangenen 50 ccm frei von Ammoniak, so ist die Destillation beendet, anderenfalls aber muß noch ein drittes Mal in der beschriebenen Weise verfahren werden. In den einzelnen Destillaten wird das Ammoniak mittels Neßlerschen Reagenses bestimmt und nach Abzug des etwa im Wasser vorher

1. Journ. Chem. Soc. London 1905, 87, 1051.

gefundenen Ammoniaks von der Gesamtsumme auf organischen Stickstoff berechnet.

*Über die Trennung und Bestimmung des Eisens und der Phosphorsäure im Wasser;* von H. Causse<sup>1</sup>. Als Fällungsmittel für das Eisen und die Phosphorsäure des Wassers verwendet Verf. das Chlormerkurat des p-aminobenzolsulfosauren Natriums, wobei die komplexen Eisen- und Phosphorsäureverbindungen durch das in diesem Reagens enthaltene Quecksilberchlorid oxydiert werden. Infolgedessen wird das Eisen als Eisenoxyd und die Phosphorsäure als Quecksilberphosphat niedergeschlagen. Man versetzt 2–3 l des filtrierten Wassers mit 0,6–0,8 g des Reagenzes pro Liter und schüttelt kräftig, wobei sich das Salz zum Teil löst, bald aber wieder unter Trübung der Flüssigkeit auszufallen beginnt. Ist das Wasser rein und enthält es keine oder fast keine Ferroverbindungen, so erscheint die Fällung weiß und kristallinisch, im anderen Fall dagegen käsig und grau bis ockerfarben. Nach 24–36 Stunden hat sich der Niederschlag abgesetzt; man dekantiert das Wasser, filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn aus, spült ihn in ein Reagenrohr und ersetzt das über dem Niederschlage stehende Wasser durch Salzsäure. Tritt vollständige Lösung ein, so ist das Wasser rein, anderenfalls bleibt ein Rückstand von Quecksilberchlorür zurück. Die salzsaure Lösung, welche das Eisen und die Phosphorsäure enthält, wird eingedampft, der Rückstand mit 1 g Soda geschmolzen, mit Salpetersäure befeuchtet, getrocknet und geglüht. Nach dem Erkalten wird die Masse in Wasser eingetragen, wobei das Phosphat in Lösung geht, während das Eisen als Eisenoxyd zurückbleibt. Die weitere Bestimmung des Eisens und der Phosphorsäure ist die übliche.

*Die Methode zur Härtebestimmung natürlicher Wässer* von Wartha und Pfeifer ergibt nach Drawe<sup>2</sup> zu hohe Resultate. C. Basch<sup>3</sup> wies nun darauf hin, daß die hierbei hervorgetretenen scheinbaren Widersprüche tatsächlich keine sind, daß sie vielmehr auf einer Gleichstellung von Begriffen beruhen, die nicht gleich sind: vorübergehende und Karbonat-Härte einerseits, bleibende und Gips-Härte andererseits. Aus der Gewichtsanalyse erhält man die Gesamthärte als Summe von Kalk und Magnesia und die Gips-Härte durch die Schwefelsäurebestimmung. Die Karbonat-Härte erhält man entweder direkt durch Bestimmung der gebundenen Kohlensäure oder als Differenz von Gesamthärte und Gips-Härte. Wartha und Pfeifer bestimmen nun die Karbonat-Härte (nicht die vorübergehende Härte) durch Bestimmung der Alkalinität, die Gesamthärte durch Fällung mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Ätznatron-Natriumkarbonatlösung und Zurücktitrieren des Überschusses. Die Differenz ist die Gips-Härte (nicht die bleibende Härte). Die bleibende Härte dagegen ist die nach dem Auskochen im Wasser verbleibende Härte, kann aber der Gewichtsanalyse

1. Compt. rend. 137, 708.

2. Dies. Bericht 1903, 635.

3. Chem.-Ztg. 1905, 176.

nicht ohne weiteres entnommen werden. Sie ist größer als die Gips-Härte und besteht aus dieser und einem wechselnden Anteile von gelöstem Magnesiumkarbonat. Durch Subtraktion der bleibenden von der Gesamthärte erhält man die vorübergehende Härte, die demnach kleiner als die Karbonat-Härte ist. Die bleibende Härte bestimmt man durch Titration der gekochten Wasserprobe mit Seifenlösung. Drawe, der ja auch durch Titration des Kochfiltrates und Subtraktion der dabei gefundenen Menge von der nach Wartha erhaltenen die vorübergehende Härte bestimmt, muß also zu niedrigeren Resultaten als Wartha kommen.

*Herstellung einer Seifenlösung zur Bestimmung der Härte im Wasser;* von J. Pieraerts<sup>1</sup>. Die nach den Vorschriften von Boudron und Boudet, sowie nach Courtonne bereiteten Hydrotimeter-Lösungen haben den Nachteil, daß sie nach kürzerer oder längerer Aufbewahrung einen Niederschlag absetzen und dann naturgemäß bei der Härtebestimmung im Wasser ungenaue Resultate geben. Eine tadellose, haltbare Seifenlösung bereitet Verf. auf folgende Weise: 35 ccm Mandelöl versetzt man mit 50 ccm Glycerin vom spez. Gew. 1,26 und 8,5 ccm 50 %iger Natronlauge, kocht bis zur Verseifung und fügt zu der Mischung, sobald sie sich auf 85–90° abgekühlt hat, 100–125 ccm siedendes Wasser hinzu. Nach dem Erkalten setzt man Wasser bis zu 500 ccm zu und füllt die Lösung in einem 1 Liter-Kolben mit 94 %igem Alkohol auf 1 Liter auf. Nach zwei Monate langem Stehen wird die Seifenlösung filtriert. 20 Hydrotimetergrade dieser Lösung erzeugen mit 40 ccm einer 0,55 g Chlorbaryum in 1 Liter enthaltenden Lösung einen 1 cm hohen dichten Schaum.

*Beiträge zur chemischen Wasseruntersuchung;* von A. Bömer<sup>2</sup>. Verf. berichtete über Zerstörungen von Beton durch saures Grundwasser, welche verursacht wurden durch die Einwirkung der freien Schwefelsäure und des schwefelsauren Eisenoxyduls, die sich durch Oxydation des in dem den Kanal umgebenden Moorboden vorhandenen Schwefelkieses gebildet hatten. Ferner berichtete Verf. über ein saures und über alkalische Brunnenwässer, sowie über einen aus Chlornatrium bestehenden Kesselstein.

*Über die Untersuchung von Regenwasser;* von H. M. Knipscher<sup>3</sup>. Verf. schließt aus seinen Analysen, daß ein Regenwasserbehälter dann als wasserdicht gegen Kloaken- und sonstige Zuflüsse zu betrachten ist, wenn der Chlorgehalt seines Wasser geringer ist als 10 mg pro Liter, als undicht, wenn er höher ist. Man trifft Regenwasser an, das frei von Ammoniak ist, keine oder nur Spuren von Schwefel- und Phosphorsäure aufweist, aber einen Chlorgehalt von 45 mg und mehr, welcher als Chlornatrium im Grundwasser durch undichte Stellen des Behälters eingedrungen war. Eine einfache, von Coebergh, angegebene Probe, um Undichtigkeit des Behälters festzustellen, wird auf folgende Weise an-

1. Ann. de Pharm. de Louvain 1905, Febr. 2. Ztschr. f. Unters.  
d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 129. 3. Pharm. Weekbl. 1905, No. 50.

gestellt: An zwei Seiten des Bassins, am besten an zwei Eckstellen, gräbt man ein Loch von etwa  $\frac{1}{2}$  m Tiefe und gießt 100 ccm einer 10%igen Lösung von Fluorescein in Natronlauge hinein. Die Löcher füllt man mit Wasser beinahe voll und prüft nach etwa 10 Tagen das Wasser im Behälter auf Fluorescein. (Zwei Liter Wasser schüttelt man mit Tierkohle, filtriert die Kohle ab, dampft ein, trocknet bei  $110^\circ$ , kocht mit schwach alkalischem Alkohol und betrachtet diesen im direkten Sonnenlichte mit einer konvergierenden [konvexen] Linse, die so vor das Reagensglas gebracht ist, daß ein Lichtbündel in die Flüssigkeit fällt.) Die Anwesenheit von Fluorescein ist dann ein klarer Beweis für die Undichtigkeit des Bassins.

*Über das Vorkommen von Eisenbakterien im Leitungswasser;* von A. Beythien<sup>1</sup>. Verf. beobachtete in dem Wasser einer Quellwasserleitung Abscheidungen von rostroten Flöckchen, und schließlich kam das Wasser als eine völlig undurchsichtige, braunrote Flüssigkeit aus den Hähnen der Hausanschlüsse und den Hydranten hervor. Das betreffende Quellwasser erwies sich als außerordentlich rein und weich und enthielt kein Eisen und Mangan, dagegen ziemlich viel Kohlensäure (134 mg im Liter). Verf. fand bei der mikroskopischen Untersuchung, daß der Schlamm organisiert war und fast ganz aus der von Schorler beschriebenen *Gallionella ferruginea* = *Chlamydothrix* bestand. Da das Wasser in seinem Laufe durch die Leitung seine gesamte freie Kohlensäure verloren hatte, ist sowohl die Zurückhaltung derselben wie die Lösung des Eisens und sein Verbrauch zum Aufbau der Scheiden dieser Eisenbakterie als ein biochemischer Vorgang aufzufassen.

*Manganhaltige Ablagerungen in den Röhren der Wasserleitung von Verviers;* von O. Materne<sup>2</sup>. Verf. beobachtete in den Wasserleitungsröhren von Verviers erdige Ablagerungen, die in der Mitte von schwarzbrauner, außen von gelbroter Farbe waren und unter anderem 29,07 bzw. 4,17 und 0,83 % Mangan enthielten. Da das Wasser frei von Mangan war, so ist Verf. der Ansicht, daß der Mangangehalt auf die Tätigkeit manganführender Algen (*Chrenothrix*) zurückzuführen ist.

*Über die Einwirkung schwach alkalischer Wässer auf Eisen;* von C. H. Cribb und F. W. F. Arnaud<sup>3</sup>.

*Zum Nachweise fäkaler Verunreinigung von Trinkwasser* empfiehlt Christian<sup>4</sup> das schon von Eijkmann angegebene Verfahren. Dieses besteht darin, daß man das fragliche Wasser mit 1 % Traubenzucker, 1 % Pepton und 0,5 % Kochsalz versetzt und bei  $46^\circ$  C. bebrütet. *Bacterium Koli* der Warmblüter wächst dann noch und bildet Gase, alle anderen aber nicht. Bei der Untersuchung von Spree-, Panke-, Rieselfeld- und Berliner Leitungswasser hat sich das Verfahren bewährt.

*Zur Frage über die Isolierung der Typhusbazillen aus Wasser;*

1. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 529. 2. Bull. Soc. Chim. de Belg. 1904, 365. 3. Analyst 1905, 225; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, II, 249. 4. Arch. f. Hygiene Bd. 54, Heft 4.

von M. B. Kotzin<sup>1</sup>. Verf. unterzog zunächst die Angabe v. Drigalskis und Conradis hinsichtlich der Brauchbarkeit des von ihnen empfohlenen Nährbodens zur Isolierung von Typhusbazillen aus Exkrementen, Harn, Wasser etc. einer Kontrolle und konnte sich davon überzeugen, daß Zusatz von Kristallviolett zum Nährboden in der Tat in sehr hohem Grade die Entwicklung der Saprophyten beeinträchtigt, während er ohne Einfluß auf die Entwicklung der Typhusbazillen ist. Leider geben aber ähnliche Bilder, wie die Kolonien der Typhusbazillen, auch die Kolonien einer Reihe anderer Mikroorganismen, so daß eine genaue Prüfung der einzelnen unter sich ähnlichen Kolonien sich notwendig macht, um die Diagnose der Typhusbazillen sicher zu stellen. Ferner prüfte Verf. die Vallet-Schüdersche chemisch-mechanische Methode zur Niederschlagung aller Mikroorganismen aus größeren Wassermengen, wobei sich herausstellte, daß nur etwa 30 % derselben in den Niederschlag übergehen. Endlich ergab eine Prüfung der kombinierten v. Drigalski-Conradischen und Vallet-Schüderschen Methoden ein sehr befriedigendes Resultat; man ist imstande, mit ihrer Hilfe Typhusbazillen im Wasser auch dann nachzuweisen, wenn sie in geringer Menge vorhanden sind und das Wasser durch eine große Menge von Saprophyten verunreinigt ist.

*Über den Nachweis von Typhusbazillen im Trinkwasser durch Fällung mit Eisenoxychloridlösung;* von O. Müller<sup>2</sup>. 3 Liter Wasser werden mit 5 ccm Eisenoxychloridlösung versetzt und nach gründlichem Umrühren mit einem Glasstabe 1 Stunde stehen gelassen. Darauf wird dekantiert, der Niederschlag abfiltriert und ein Teil desselben auf Drigalskiplatten verimpft. Dem Eisenoxychlorid kommt die beste Fällungskraft für Typhusbazillen zu. Es läßt sich ferner ein sehr erheblicher Teil des abfiltrierten Niederschlages auf eine Platte bringen, sodaß die Chancen, auf wenig Platten einen großen Teil der Typhusbazillen zur Entwicklung zu bringen, die allerbesten sind, welche man bisher kennt.

*Über die Bedeutung des Bacterium Coli im Brunnenwasser;* von M. Kaiser<sup>3</sup>. Die meisten Hygieniker schließen sich der Frage über die bakteriologische Beurteilung des Wassers jenen Autoren an, die dem Bacterium Coli als Indikator für Fäkalverunreinigung jede Bedeutung absprechen; das Vorkommen dieses Mikroben sei belanglos, handle es sich doch um einen überall zu findenden Bazillus. Verf. hat die Frage des Trinkwassercoli einer erneuten Prüfung unterzogen und schließt aus den Ergebnissen seiner Arbeit, daß die Ansicht, das typische Bacterium Coli oder die Koliarten seien in Brunnenwässern allgemein verbreitet, irrig ist. Eine gewisse Wahrscheinlichkeit spricht zu Gunsten der Verwertung des Bacterium Coli als Indikator für Fäkalverunreinigung.

1. XI. Jahresber. d. städt. Gesundheitsamtes Moskau 1905; d. Biochem. Centralbl. 1905, 331. 2. Zeitschr. f. Hyg. u. Infektkrkh. 1905, 51, 1. 3. Arch. f. Hyg. 1905, Bd. 52, 121.

*Zur Sterilisation von Trinkwasser* nach Schumburg empfiehlt Koehler<sup>1</sup> Tabletten dreierlei Art. Die ersten enthalten ein Bromsalz, das durch Eintragen von Brom in Ätznatronlösung und Verdampfen gewonnen wird, demnach also ein Gemisch von Natriumbromid und -bromat ist. Die zweiten bestehen aus Natriumbisulfat und die dritten aus Natriumbikarbonat und -thiosulfat. Die beiden ersten liefern 0,15 g Brom, während im Liter 0,2 g Natriumbromid neben Natriumsulfat verbleibt.

*Über die Sterilisation des Wassers mit Königswasser*; von A. K. Fedoroff<sup>2</sup>. Die von Sslowow<sup>3</sup> empfohlene Methode zur Sterilisation des Wassers mit Königswasser wurde vom Verf. kontrolliert. Verf. hält die Methode vom bakteriologischen Standpunkte aus für brauchbar, es müssen aber weitere Untersuchungen zeigen, ob nicht in gesundheitlicher Hinsicht sich Bedenken ergeben.

*Über die Wassersterilisation vermittle Königswasser*; von A. Strelkow<sup>4</sup>. Verf. fand, daß die zur Sterilisation des Wassers erforderliche Menge Königswasser je nach der Härte des Wassers eine verschiedene ist. Je härter das Wasser ist, desto mehr Königswasser ist zur Sterilisation erforderlich. Bei destilliertem Wasser genügen 0,14%, bei einem Gehalte von 0,25 g Calcium- und Magnesiumkarbonat 0,19%, bei 0,5 g 0,23% und bei 0,75 g etwa 0,96% Königswasser. Ein Erwärmen des zu sterilisierenden Wassers auf 40° erhöht die Wirkung des Königswassers und ermöglicht eine Verringerung der erforderlichen Menge.

*Zur Sterilisation von Wasser* wurde Tachiol empfohlen. Ein Zusatz von 1:50000 soll eine vollständige Sterilisation bewirken, es bildet sich sofort eine Trübung von unlöslichen Silbersalzen, die sich bald absetzen. Die Menge Silber in einem Liter übersteigt nicht 1 mg und ist völlig indifferent. Man braucht keine besonderen Einrichtungen, und das Verfahren ist sparsam. 2—2,5 g einer 1%igen Lösung von Fluorsilber (Tachiol) genügen, um einen Kubikmeter unreinen Wassers sofort brauchbar zu machen<sup>5</sup>.

*Die Enteisung des Wassers*; von G. Schneider<sup>6</sup>.

*Über das Breyersche ZiegelmehlfILTER*, Modell 1903; von H. Wichmann<sup>7</sup>. Das Breyersche ZiegelmehlfILTER zeigt denselben Aufbau wie ein Sandfilter nach Piefke, wobei Ziegelmehl in verschiedenen Korngrößen verwendet wird. Nach Verf. arbeiten solche Filter qualitativ und quantitativ gut und empfehlen sich wegen ihrer einfachen Konstruktion, Billigkeit, leichten Reinigung u. s. w.

*Für die Verwendung von Baryumkarbonat zur Wasserreinigung* hat die Firma Reiser<sup>8</sup> sich ein Verfahren patentieren lassen. Laboratoriumsversuche, die E. E. Basch<sup>9</sup> über dieses Verfahren angestellt hat, haben ergeben, daß zum guten Verlaufe der Umsetzung in angemessener Zeit (1—2 Stdn.) die Anwendung eines beträchtlichen Überschusses von Baryumkarbonat und eine starke Bewegung der Masse unbedingt notwendig ist. Unter diesen Umständen hat sich allerdings eine Gipslösung von 22° franz. Härte derart umgesetzt, daß schließlich ein Wasser mit etwa 5° Härte entstand, die aber lediglich von gelöstem Baryumkarbonat herrührte. Da nun bei diesem Versuche die Umsetzung 8 Tage in Anspruch genommen

1. Pharm. Ztg. 1905, 249. 2. Wojenno med. journ. 1905, 83, 5.  
3. Chem.-Ztg. 1904, Rep. 287. 4. Wojenno med. journ. 1905, 697.  
5. Journ. de Pharm. d'Anvers 1904, 439. 6. Apoth.-Ztg. 1905, 137 u. 145.  
7. Allg. Zeitschr. f. Bierbr. u. Malzfabr. 1905, 334. 8. Dies. Bericht 1904, 671. 9. Chem.-Ztg. 1905, 721.

hatte, so hatte das Wasser Zeit gehabt, sich mit Baryumkarbonat zu sättigen, was um so weniger eintreten wird, je schneller die Umsetzung vor sich geht. Auch die Versuche mit Glaubersalz führten zum Ziele, nur war der Verlauf ein noch trägerer. Den oben genannten Bedingungen sucht die Firma in ihrem Apparate dadurch zu genügen, daß nicht nur eine geringe Menge, sondern der Bedarf für mehrere Monate an Baryumkarbonat eingefüllt, und daß das Wasser stoßweise von unten zugeführt wird, sodaß der entstehende Schlamm stets Aufwirbelung zeigt. Verf. verspricht sich von dem Verfahren guten Erfolg, wenn der Druck des Wassers groß genug ist, um den Schlamm, der bei längerer Betriebszeit sich beträchtlich vermehrt stets vollkommen aufzuwirbeln, sodaß sich keine Kanäle darin bilden.

*Bemerkungen über das Weichmachen von Wasser;* von W. M. Gardner und L. L. Lloyd<sup>1</sup>. Zur Bestimmung der zum Weichmachen von Wasser erforderlichen Menge Kalk und Soda verfahren Verf. in folgender Weise: Zur Bestimmung des Kalk-Faktors werden 210 ccm des Wassers in einem verschlossenen Zylinder mit einem Überschuß von Kalkwasser versetzt und zwei Stunden lang geschüttelt. Nach dem Absitzen oder Abfiltrieren des Niederschlages werden je 70 ccm der Flüssigkeit mit  $\frac{1}{10}$  N-Salzsäure titriert, wobei einmal Phenolphthalein, dann Methylorange als Indikator benutzt werden. Die Differenz zwischen den beiden Titrationen ist wahrscheinlich ein Maß für die noch in Lösung befindlichen Karbonate des Calciums und Magnesiums; diese Zahl wird von dem bei der Titration gegen Phenolphthalein erhaltenen Werte abgezogen. Man erhält so die Menge des überschüssigen Kalkes genauer als durch direkte Titration. Der auf diese Weise berechnete Kalkzusatz liefert in der Praxis ganz befriedigende Resulte. Zur Bestimmung des Soda-Faktors werden 70 ccm des Wassers in einem Überschuße von  $\frac{1}{10}$  N-Natriumkarbonatlösung in einer Platinschale bis fast zur Trockne eingedampft, dann verdünnt und der Niederschlag mit ausgekochtem Wasser ausgekocht. Der Überschuß an Natriumkarbonat wird im Filtrate mit  $\frac{1}{10}$  N-Schwefelsäure bestimmt; durch einfache Rechnung ergibt sich die erforderliche Menge Natriumkarbonat.

*Über das Weichmachen von hartem Wasser durch Erhitzung unter Druck;* von N. Knight<sup>2</sup>. Verf. fand, daß die Fällung von Calciumkarbonat beim Kochen unter gewöhnlichem und erhöhtem Drucke im wesentlichen die gleiche ist, während die des Magnesiumkarbonats unter höherem Drucke zunimmt.

*Über den angeblichen Sodagehalt von Betriebswässern;* von J. Brand und J. Jais<sup>3</sup>. Verf. fanden bei den seit Jahren ausgeführten Untersuchungen einer großen Anzahl von Brau- und Betriebswässern, daß das Vorkommen von namhaften Mengen von Natriumkarbonat in Brunnenwässern ziemlich selten ist und daß die Alkalität der Wasserrückstände in den meisten Fällen durch Magnesiumkarbonat bedingt wird. Zur Unterscheidung, ob die Alkalität des Wassers durch das Vorhandensein von

1. Journ. Soc. Chem. Ind. 1905, 392; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 414. 2. Chem. & News 1905, 18. 3. Zeitschr. ges. Brauw. 1905, 569.



Soda oder Magnesiumkarbonat bedingt wird, dampfen Verff. 100 ccm Wasser zur Trockne und übergießen den Rückstand mit 5 ccm 50 %igem säurefreien Alkohol. Durch Spuren von Natriumkarbonat wird Kurkumapapier vom Filtrate braun gefärbt.

*Zur Frage der Abscheidungsprodukte aus Kesselspeisewässern*; von J. M. Rothstein<sup>1</sup>, sowie von A. Goldberg<sup>2</sup>.

*Zur Konservierung der Abwässer*; von Adalb. Segin<sup>3</sup>. Verf. fand, daß zur Konservierung von Abwässern Formaldehyd nicht zu verwenden ist, da dadurch der Verbrauch an Kaliumpermanganat erheblich erhöht wird. Zweckmäßiger ist der Zusatz von Chloroform, wie er zuerst von Degener empfohlen wurde. Ein Zusatz von 2–3 ccm Chloroform auf 1 Liter genügt für gewöhnlich; er beeinflußt bei konzentriertem Abwasser mit hohem Permanganatverbrauch diesen nur ganz unerheblich.

*Ein Beitrag zur Biochemie der Abwässerreinigung; die bakterielle Zersetzung von Peptonen und Nitraten*; von St. de M. Gage<sup>4</sup>.

*Die Abwässerreinigung mit Rücksicht auf die Reinhaltung der Wasserläufe vom hygienisch-technischen Standpunkte*; von K. Thumm<sup>5</sup>.

*Biologische Reinigung der Abwässer von Zuckerfabriken*; von E. Rolants<sup>6</sup>.

*Zur Klärung von Molkeabwässern* empfiehlt G. Hamilton<sup>7</sup> den Milchzucker durch Gärung in Säuren umzuwandeln und dann die Eiweißstoffe durch Fällung zu beseitigen.

*Über die biologische Reinigung der Abwässer von Stärkefabriken*; von E. Rolants<sup>8</sup>. Infolge der Verschlämmung der Oxydationsbetten konnten Abwässer von Stärkefabriken nicht direkt biologisch gereinigt werden, sondern mußten einer Vorbehandlung mit Kalk unterworfen werden, wobei ein Kalkzusatz von 0,2 g pro Liter genügte, die im Abwasser vorhandene Schwefelsäure zu binden und die suspendierten Stoffe niederschlagen. Zwei hintereinander geschaltete Schlackenkörper genügten alsdann zur Reinigung.

*Über die Reinigung der Zuckerfabrikabwässer*; von E. Rolants<sup>9</sup>. Versuche zeigten, daß die Anwendung des Faulbettes für Zuckerfabrikabwässer sich verbietet, weil hier stets Buttersäuregärung eintritt und dadurch das Wasser für Fische schädlich wird. Es läßt sich aber eine vollständig befriedigende Reinigung durch dreimaliges Verweilen in Oxydationsbetten erreichen.

### Mineralwässer.

*Über den Reinheitszustand künstlicher und natürlicher Mineralwässer*; von L. Heim<sup>10</sup>. Verf. berichtete über Untersuchungen von Gust. Schütz, betr. künstliche und natürliche Mineralwässer aus verschiedenen Orten. 25 Erlanger Selterswässer enthielten durchschnittlich 31000 Bakterienkeime im Kubikzentimeter,

1. Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 540. 2. Ebenda 786. 3. Pharm. Centralh. 1905, 809. 4. Journ. Amer. Chem. Soc. 1905, 327; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 422. 5. Techn. Gemeindeblatt 1905, No. 14 u. 15; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 423. 6. Rev. d'Hygiène 1904, 969; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 428. 7. Molk.-Ztg. Hildesheim 1904, 1053. 8. Rev. d'Hygiène 1905, 97. 9. Ebenda Bd. 26, 969. 10. Dtsch. med. Wchschr. 1905, 288.

die niedrigste Keimzahl betrug 49, die höchste 317000. Bei 17 Wässern fanden sich auch Schimmelpilze vor (50 bis 4520). In 15 untersuchten Limonaden fanden sich als Minimum 8, als Maximum 477500, im Durchschnitt 50000 Keime; Hefen waren recht häufig vorhanden. Schimmelpilze fehlten nur in 2 Proben, in den anderen schwankte ihre Zahl zwischen 4 und 1180. In 60 Selterswässern aus anderen Orten Deutschlands fanden sich im Durchschnitt 14000 Keime, die Höchstzahl war 200000, nur eines war keimfrei. Die niedrigsten Zahlen zeigten die Wässer aus Leipzig (0, 40, 80), ähnlich günstige Ergebnisse zeigten die Wässer aus Danzig, dann folgten je 3 Proben aus Kassel und Bromberg. In diesen Orten bestehen besondere behördliche Vorschriften über die bei der künstlichen Herstellung von Mineralwasser zu verwendenden Wässer. In letzteren ist jedoch nicht die einzige Quelle der Verunreinigung zu suchen, sehr viel liegt an der Reinhaltung des Betriebes, besonders der Mischgefäße, Flaschen und Spülwässer. Die in das Selterswasser gelangten Keime können mit der Zeit abnehmen; sie werden wohl durch die Kohlensäure und den Druck geschädigt. Kolibakterien können sich im Selterswasser nicht lange halten. 57 Proben auf Flaschen gefüllten natürlichen Mineralwassers enthielten im Durchschnitt 35000 Keime, also über doppelt soviel als die künstlichen Selterswässer. Eine Probe war keimfrei, die Höchstzahl, fast eine halbe Million Keime, enthielt eine schon äußerlich als minderwertig erkennbare Füllung von Karlsbader Mühlbrunnen, die faulig roch. Niederselters zeigte bei mangelhafter Füllung und Strohresten im Wasser 100000 Keime. Die günstigsten Resultate ergaben 4 Levicoproben. Schimmelpilze waren meist in nicht unerheblicher Zahl vorhanden. Fast die Hälfte der Wässer hatte eine Keimzahl von über 10000. Da das Quellwasser selbst keimfrei sein muß, so kann die Verschmutzung nur von der Quellenfassung oder von mangelhafter Reinlichkeit bei der Füllung oder von unreinen Flaschen und Verschlüssen herrühren.

*Über das Vorkommen beträchtlicher Mengen von Fluor in vielen Mineralwässern der Pyrenäenkette und in Geyser des Yellowstone-Parks; von J. Casares<sup>1</sup>.* In allen spanischen schwefel- und kohlensäurehaltigen Wässern der Pyrenäen fand Verf. erhebliche Mengen von Fluor. Diese Wässer enthalten sehr wenig feste Substanzen, bestehend aus wenig Chlor, Kalk und Magnesia und verhältnismäßig viel Kieselsäure. Auch in zahlreichen französischen Mineralwässern der Pyrenäen und Vogesen wurde vom Verf. Fluor gefunden, sowie auch in dem Wasser des »Old Faithful« Geysers in Yellowstone-Park in Amerika. Zum Nachweise dampft man 1 bis 4 Liter Wasser, denen man vorher etwas Natriumkarbonat hinzufügt, bis auf ein kleines Volumen ein. Dann fällt man mit Calciumchlorid, entfernt die Karbonate mit Essigsäure und prüft den unlöslichen Niederschlag, nachdem man ihn

1. Zeitschr. analyt. Chem. 1905, 729.

gewaschen und gegläht hat, mittels der Siliciumfluorid-Reaktion in einem vom Verf. empfohlenen Apparate.

*Untersuchungen über die physiologische Bedeutung der Radioaktivität der Mineralwässer*; von Bergell und Bickel<sup>1</sup>. Die in dem der Quelle frisch entnommenen Mineralwasser enthaltene Radiumemanation verschwindet nach kurzer Zeit. Die exportierten Mineralwässer sind daher so gut wie frei von Emanation. Es ist möglich, ihnen künstlich Emanation wieder zuzusetzen, da man diese durch Destillation von Radiumsalzlösungen erhalten kann. Die Versuche wurden an einer Kochsalztherme (Wiesbadener Kochbrunnen) angestellt. Dieses Mineralwasser, das seine Emanation eingebüßt hat, hemmt die peptische Eiweißverdauung; durch Zusatz von Emanation wird diese wieder gefördert, ja verstärkt. In analoger Weise verhält sich das der Quelle frisch entnommene Wasser im Vergleich zu dem, das längere Zeit die Quelle verlassen hat, indem letzteres die Eiweißverdauung mehr hemmt als ersteres.

*Über den Radiumgehalt der Heilquellen und Moorerden*; von E. H. Riesenfeld<sup>2</sup>.

*Über die Radioaktivität der Gasteiner Thermen*; von H. Mache<sup>3</sup>. Aus den Untersuchungen des Verfs ergibt sich, daß im Gasteiner Thermalwasser und Quellgas in außerordentlich reichem Maße radioaktive Emanation vorhanden ist. Letztere hat dieselbe Abklingungskonstante wie Radiumemanation, und die durch sie induzierte Aktivität folgt genau den Gesetzen, welche an durch Radium induzierten Körpern beobachtet werden. Der Absorptionskoeffizient der fraglichen Emanation und der von Radiumemanation im Wasser ist der gleiche. Der Gehalt an Emanation im Thermalwasser ist von Quelle zu Quelle verschieden. Der Grund für diese Verschiedenheit dürfte darin liegen, daß das von der gemeinsamen Urquelle aufsteigende Wasser nach sehr verschiedener Laufzeit die Erdoberfläche erreicht. Die an den, den Quellstollen entnommenen Mineralien (Gneis, Quarz, Sinter, Sand u. s. w.) beobachtete Radioaktivität läßt sich auf das Vorhandensein eines einzigen Quellproduktes zurückführen, auf *Reissacherit*, eine Art Braunstein. Die von ihm reichlich entwickelte Emanation besitzt die gleichen Eigenschaften, wie die im Thermalwasser enthaltene. Es ist anzunehmen, daß in den Tiefen, aus welchen die Gasteiner Thermen aufsteigen, große Mengen radioaktiven emanierenden Gesteins lagern.

*Über die Radioaktivität der Quellen der böhmischen Bädergruppe: Karlsbad, Marienbad, Teplitz-Schönau, Dux, Franzensbad und St. Joachimsthal*; von H. Mache und Stephan Meyer<sup>4</sup>. Verff. fanden, daß der Emanationsgehalt am gleichen Orte von Quelle zu Quelle verschieden ist. Die absoluten Werte des Sättigungsstromes schwankten für die Wässer in Karlsbad zwischen 38,4 und 0,99, für Marienbad zwischen 6,78 und 0,66,

1. Dtsch. med. Wchschr. 1905, 692.  
2. Monatshefte f. Chem. 1905, 349.

2. Ebenda 19.  
4. Chem.-Ztg. 1905, 247.

für Teplitz-Schönau, Dux zwischen 8,73 und 3,13, für Franzensbad zwischen 0,96 und 0,13. In Karlsbad zeigte es sich, daß die im Thermalgebiete entspringenden kalten Eisenquellen zum Teil den Thermen an Emanationsgehalt entsprechen. In St. Joachimsthal zeigte es sich, daß das Grubenwasser große Mengen von Emanation mit sich führt, und zwar ist es um so reicher, in je größerer Tiefe es ausbricht. Die Zerfallsgeschwindigkeit der Quellenemanation von den vier untersuchten Badeorten erfolgt genau nach einem Exponentialgesetze mit Konstanten, die sich dem für Radiumemanation erhaltenen Werte gut anschließen. Thorium ist hier nicht nachweisbar. Aus dem Gesamtverhalten schließen die Verf., daß die Natur der Emanation in den untersuchten Quellen unter einander gleich ist und der von Radiumemanation gleich sein dürfte.

*Das Vorkommen von Radium in den Kreuznacher Solquellen;* von Karl Aschoff<sup>1</sup>. Verf. isolierte aus den Kreuznacher Solquellen das darin vorhandene Baryum als Baryumsulfat und fand, daß dieser Quellbaryt äußerst stark radioaktiv war. Er vermochte Bromsilberplatten durch mehrfaches schwarzes Papier und Guttaperchapapier hindurch innerhalb 24 Stunden sehr intensiv zu schwärzen. Kontrollversuche mit Baryumsulfat anderer Herkunft fielen negativ aus. Weiter zeigte es sich, daß der Quellbaryt nicht nur sehr wirksame  $\beta$ -Strahlen aussandte, sondern auch  $\gamma$ -Strahlen vorhanden waren, indem dicke Metallstreifen, die sich zwischen Platte und dem Baryumsulfat aus der Sole befanden, von einem Teile der Strahlen durchdrungen waren. Diese Ergebnisse wurden von Elster und Geitel bestätigt.

*Über radioaktive Bestandteile der Wiesbadener Thermalquellen;* von F. Henrich<sup>2</sup> sowie von F. Henrich und Bugge<sup>3</sup>.

*Radioaktive Emanation im Quellgase von Tarasp (Engadin);* von A. Gockel<sup>4</sup>.

*Mitteilungen über bündnerische Mineralwässer;* von Nußberger<sup>5</sup>.

*Eine neue Analyse des natürlichen pulverförmigen Karlsbader Salzes* hat L. Ekkert<sup>6</sup> vorgenommen, wieweil letzteres allem Anscheine nach das kristallisierte Sprudelsalz mehr und mehr verdrängt. Wenn die Mengen der gefundenen einzelnen Bestandteile in üblicher Weise zu Salzen gruppiert werden, so ergibt sich die folgende prozentuale Zusammensetzung des pulverförmigen Karlsbader Salzes: Kaliumsulfat 3,41, Lithiumkarbonat 0,19, Natriumbikarbonat 34,04, Natriumkarbonat 1,77, Natriumsulfat 42,10, Natriumchlorid 18,14, Natriumtetraborat 0,01, Ferrioxyd 0,002, Kieselsäure 0,002, Natriumjodid 0,00046, Wasser 0,32, Ca und Mg Spuren.

*Bakteriologische Studien über künstliches Selterswasser;* von Oscar Haenle<sup>7</sup>. Die Untersuchungen des Verf.s ergaben, daß ein keimarmes Selterswasser aus gesundem Wasserleitungswasser hergestellt werden kann. Der hohe Keimgehalt des Selterswasser ist ausschließlich auf mangelhafte Reinigung der Flaschen zurückzuführen, wenn z. B. Wasser aus guten städtischen Leitungen verwendet wird. Kugelflaschen sind zu verwerfen; Flaschen

1. Münch. med. Wchschr. 1905, 517 und Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1905, 271. 2. Monatshefte f. Chem. Bd. 26, 149. 3. Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 1011. 4. Chem.-Ztg. 1905, 803. 5. Protokoll u. Ber. üb. die Jahresvers. d. Schweiz. Vereins analyt. Chem. in Chur 1905, 10; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 413. 6. Chem.-Ztg. 1905, 1315. 7. Ztschr. f. d. ges. Kohlens.-Ind. 1905, 519.

mit Patentverschluß können nach sorgfältiger Reinigung Verwendung finden; den Siphonflaschen ist aber in jeder Beziehung der Vorzug zu geben. Es zeigte sich ferner, daß verschiedene Wasserbakterien durch höheren Atmosphärendruck im Verein mit Kohlensäure abgetötet werden.

*Über das Schleimigwerden der Limonaden.* C. Fleischmann<sup>1</sup> ist der Ansicht, daß das Schleimigwerden der Limonaden auf die Qualität des Zuckers zurückzuführen ist. Derselbe darf nicht gebläut sein; es eignet sich ultramarinfreier Zucker in kleinen Kristallen oder der sogenannte flüssige Fruchtzucker zur Fabrikation. Dagegen glaubt Thomann<sup>2</sup>, daß schleimbildende Mikroorganismen sowohl aus der Luft als auch aus dem Wasser in die Limonaden gelangen können. Peinlichste Sauberkeit trägt am meisten zur Verhütung des Übelstandes bei.

### Luft.

*Zur Bestimmung der schwefligen Säure in der atmosphärischen Luft* empfehlen Ballé und Rözsényi<sup>3</sup> 100 Liter durch Watte filtrierte Luft durch geeignete Absorptionsgefäße zu saugen, welche mit einer  $\frac{1}{100}$  N-Wasserstoffsuperoxydlösung gefüllt sind, und alsdann den Überschuß an Wasserstoffsuperoxyd mit  $\frac{1}{100}$  N-Kaliumpermanganat zurückzutitrieren.

*Bestimmung von Kohlenoxyd in eingeschlossener Luft;* von Albert Lévy und A. Pecoul<sup>4</sup>. Das von den Verff. angewandte Verfahren ist eine Vereinfachung der auf der Reduktion von Jodsäure beruhenden Gautierschen Methode. Das Jod wird direkt in 3—4 ccm Chloroform, welches durch eine kleine Schicht Wasser gegen das Verdunsten geschützt ist, aufgefangen und die Farbe dieser Lösung mit derjenigen von Typlösungen verglichen. Verff. haben einen einfachen tragbaren Apparat konstruiert, der es ihnen ermöglicht, an Ort und Stelle durch Öffnen eines Hahnes in 4 Liter Luft eine Kohlenoxydmenge von  $\frac{1}{20000}$  nachzuweisen und noch Leuchtgasmengen zu erkennen, die durch den Geruch nicht mehr auffallen.

*Einwirkung von Kohlenoxyd auf Silberoxyd; ihre Anwendung zum Nachweise von Spuren dieses Gases in der Atmosphäre;* von Henri Dejust<sup>5</sup>. Kohlenoxyd reduziert Silberoxyd bei Ausschluß von Feuchtigkeit sofort unter starker Wärmeentwicklung zu metallischem Silber:  $\text{CO} + \text{Ag}_2\text{O} = 2\text{Ag} + \text{CO}_2$ . Zur Einleitung der Reaktion ist es häufig notwendig, das Oxyd an einer Stelle auf 40—50° zu erwärmen. In Gegenwart von Wasser geht die Reduktion viel langsamer und bedeutend schwieriger vor sich. Wird dagegen Kohlenoxyd in eine farblose Lösung von Silberoxyd in Ammoniak eingeleitet, so tritt sofort Schwärzung der Flüssigkeit unter Abscheidung von fein verteiltem, metallischem Silber ein. Letztere Reaktion läßt sich zu einer annähernden Bestimmung des

1. Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1905, No. 44. 2. Ebenda No. 47. 3. Chem.-Ztg. 1905, 424. 4. Compt. rend. 140, 98—99. 5. Ebenda 1250—52.

Kohlenoxyd-Gehaltes der Luft in folgender Weise verwerten: Einen Trichter von 20 ccm Fassungsvermögen, dessen Auslaufföhre so fein ausgezogen ist, daß der Inhalt des Trichters eine Stunde zum völligen Auslaufen braucht, hängt man einige cm über einer Kristallschale von gleicher Größe auf, füllt ihn mit einer 1 %igen ammoniakalischen Silberoxydlösung, läßt dieselbe durchtropfen, gießt die durchgelaufene Flüssigkeit noch dreimal in den Trichter zurück und vergleicht die Färbung, welche die Flüssigkeit im Laufe dieser Zeit angenommen hat, mit derjenigen, welche einem Kohlenoxydgehalt von 1 : 1000, 1 : 5000 und 1 : 10000 entspricht.

*Vergleich einiger vereinfachten Methoden der Kohlensäurebestimmung; von A. F. Lauenstein<sup>1</sup>.*

*Eine neue auf der Absorption der Kohlensäure durch eine freie Oberfläche begründete Methode zur Bestimmung der atmosphärischen Kohlensäure; von H. T. Brown und F. Escombe<sup>2</sup>.*

*Zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft; von W. Mackie<sup>3</sup>.* Verf. beschrieb eine handliche Methode zur Bestimmung von Kohlensäure in der Luft. Dieselbe beruht auf dem Prinzip, daß gleiche Mengen eines Alkalis in einer Lösung von gleicher Tiefe und Oberfläche durch die Kohlensäure in einer gegebenen Atmosphäre in gleichen Zeiträumen neutralisiert werden. Diese Zeiträume sind umgekehrt proportional den Kohlensäuremengen. Eine Anzahl gleicher Tropfen einer Alkalilösung, die mit Phenolphthalein gefärbt sind, werden der zu untersuchenden Atmosphäre ausgesetzt und der Zeitraum gemessen, der bis zur Entfärbung verstreicht. Bezeichnet man mit  $s$  den Gehalt der Lösung, mit  $x$  die Zeit, die bis zum Verschwinden der Färbung verstreicht, so ist  $\frac{sf}{x}$  das Volumen der Kohlensäure in 10000

Teilen, wobei  $f$  eine Konstante ist.

*Über verbrennliche, gasförmige Kohlenstoffverbindungen in der Luft; von H. Wolpert<sup>4</sup>.*

*Über den atmosphärischen Formaldehyd; von H. Henriet<sup>5</sup>.* Einer früheren Mitteilung des Verfs.<sup>6</sup> zufolge bildete sich beim Überleiten von Luft über auf 250° erhitztes Quecksilberoxyd Kohlensäure in einer solchen Menge, daß sie einem Formaldehydgehalt von 2–6 g pro 100 cbm Luft entsprechen würde. Da aber nach den Beobachtungen von A. Gautier bereits eine Luft, die pro 100 cbm 2 g Formaldehyd enthält, nicht mehr eingeatmet werden kann, muß in der Atmosphäre neben freiem Formaldehyd noch eine Verbindung dieses Aldehyds vorhanden gewesen sein, vermutlich Methylal, welche beim Überleiten über Quecksilberoxyd den fraglichen Kohlensäureüberschuß lieferte.

1. Dissert. Petersburg; Westn. obscht. gigenyi 1905, 430; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 691. 2. Proc. Roy. Soc. London 1905, 112; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, II, 700.

3. Journ. of Hyg. 5, 201. 4. Arch. f. Hygiene 1905, 151; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 431. 5. Compt. rend. 139, 67–68. 6. Dies. Bericht 1904, 679.

*Die antiseptischen Eigenschaften einiger Raucharten*; von A. Trillat<sup>1</sup>. Rauch enthält nach des Verf.s Untersuchungen Formaldehyd, 1 kg Ruß ca. 3,5 g. Die Atmosphäre von Paris erwies sich ebenfalls als formaldehydhaltig und zwar ließen sich in der Umgebung des Pasteurschen Instituts im 100 cbm Luft 0,024—0,055 g dieses Aldehyds nachweisen. Auch zuckerreiche Produkte entwickeln beim Erhitzen beträchtliche Mengen von Formaldehyd; so lieferte 1 kg Raffinose beim Verbrennen an der Luft 5,2 g, beim Verbrennen in einem Metallofen 30 g Formaldehyd. Coli-, Typhus-, Milzbrand- und Cholerabazillen werden durch einen solchen Formaldehydgehalt des Rauches unschädlich gemacht. Bekanntlich ist es in vielen Gegenden eine uralte Gewohnheit, bei Epidemien Wachholderbeeren, zuckerreiche Wurzeln etc. zu verbrennen.

### Gebrauchsgegenstände.

*Zur Bestimmung des Wassergehaltes und des freien Alkalis in den Seifen*; von K. Braun<sup>2</sup>. Verf. verfährt zur Bestimmung des Wassers und des Alkalis in Seifen folgendermaßen: Ein weithalsiger Erlenmeyer-Kolben von etwa 125 ccm Inhalt wird mit einem durchbohrten Stopfen versehen, durch dessen Durchbohrung ein weites zweimal gebogenes Glasrohr ragt, das mit Natronkalk gefüllt und mit einem Wattepfropf lose verschlossen ist. Feste Seifen werden auf einer Reibe zerkleinert und eine Durchschnittprobe zur Untersuchung herangezogen. Das zuvor ohne Rohr gewogene Kölbchen wird in einem Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Darauf wird der Rückstand in möglichst wenig Alkohol gelöst und nach event. Filtration mit Säure zur Bestimmung des freien Alkalis titriert.

*Zur quantitativen Bestimmung von Glycerin in Unterlaugen*; von K. Braun<sup>3</sup>, sowie von H. Strauß<sup>4</sup>.

*Bestimmung des Glycerins in den Seifen*; von E. Martin<sup>5</sup>. Erforderlich ist eine Kaliumbichromatlösung, welche 74,565 g reines, trockenes Salz im Liter enthält und eine Ferroammoniumsulfatlösung, welche etwa 160 g dieses Salzes und 20 g  $H_2SO_4$  im Liter enthält. 1 ccm der Bichromatlösung entspricht 0,01 g Glycerin. Man löst 10 g der Seife in etwa 50 ccm heißem Wasser, zersetzt die Lösung mit verdünnter  $H_2SO_4$ , erhitzt gelinde weiter, bis die Fettsäuren völlig geschmolzen sind, filtriert durch ein genäßtes Filter und wäscht die auf dem Filter zurückgebliebenen Fettsäuren mit siedendem Wasser aus. Das Filtrat versetzt man mit überschüssigem Bleiessig, filtriert nach einer halben Stunde in einen 250 ccm-Kolben ab, wäscht das Filter mit kaltem Wasser gründlich aus, entfernt das überschüssige Bleiacetat im Filtrat durch  $H_2SO_4$ , füllt das Volum auf 250 ccm auf und filtriert. 25 ccm der filtrierten Flüssigkeit versetzt man in einem 300 ccm-Kolben mit 25 ccm der Bichromatlösung und 20 ccm verdünnter  $H_2SO_4$  (1 + 1), erhitzt eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, läßt erkalten und titriert das überschüssige Bichromat mit der Eisenlösung zurück. — Ist G der Prozentgehalt der Seife an Glycerin, V der Titer der Eisenlösung, welcher, 25 ccm der Bichromatlösung entspricht und v die Anzahl Kubikzentimeter Eisenlösung, welche bei der Bestimmung verbraucht wurden, so ist  $G = 25 \times \frac{V-v}{V}$ .

1. Compt. rend. 140, 797—99.  
1905, 578. 3. Chem.-Ztg. 1905, 763.  
scientif. (4) 17, II, 797.

2. Zeitschr. f. angew. Chem.  
4. Ebenda 1099. 5. Monit.

*Praktischer Nachweis von Natriumsilikat in Seife*; von Ahmed Hussein<sup>1</sup>. In bekannter Weise löst man zunächst eine bestimmte Menge der zerkleinerten Seife in heißem Alkohol und filtriert durch ein tariertes Filter. Der unlösliche Rückstand wird mit heißem Alkohol gewaschen, getrocknet und gewogen. Von dem Rückstande erhitzt man einen kleinen Teil mit etwas Wasser und Natronlauge, wobei die Kieselsäure sich löst. Die filtrierte Lösung wird mit Salzsäure angesäuert, und aus dieser Lösung die vorhandene Kieselsäure durch Ammoniak in der bekannten charakteristischen Form ausgefällt.

*Über Verfälschung von Seife* berichtete M. Frehse<sup>2</sup>. In frischem Zustande hatten die Seifen ein gutes Aussehen, aber sie schäumten wenig und fühlten sich fettig an. Bei natürlicher Austrocknung wurden sie rasch hart und brüchig und schrumpften zusammen, wobei sie sich mit einem Anfluge von Verwitterungsprodukten bedeckten. Die Seifen enthielten 15 % wirkliche Seife und 15 % Natronsilikat und Wasser.

*Über den Nachweis von Kasein in Seifen*; von H. Wolf<sup>3</sup>. Die kaseinhaltigen Seifen lösten sich nicht klar in heißem Wasser; die Lösung gab auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure keine klare Fettsäureschicht, sondern einen schmierigen Kuchen, aus dem sich durch Auswaschen und Auskneten das Kasein erhalten ließ. Letzteres gab dann mit Natronlauge gekocht unter Ammoniakentwicklung eine Lösung, die nach Zusatz von Salzsäure einen weißen Niederschlag gab. Die Anwesenheit von Kasein läßt sich auch schon durch einfache Vorproben nachweisen. Mit starker Natronlauge gekocht gibt kaseinhaltige Seife Ammoniakgeruch. Ferner gibt eine frische Schnittfläche der Seife mit Kupfersulfatlösung und dann mit Kalilauge betupft nach dem Abspülen dieser Stelle mit destilliertem Wasser eine deutliche Violettfärbung (Biuret-Reaktion). Für die quantitative Bestimmung empfiehlt Verf. die Kjeldahlsche Methode zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes.

*Zur Bestimmung von Harz in Seifen*; von R. E. Divine<sup>4</sup>. Verf. empfiehlt zum Nachweise von Harz in Seifen die Methode von Twitchell in folgender Fassung: 3 g des getrockneten Fettsäurengemisches löst man in 25 ccm absolutem Alkohol, stellt in kaltes Wasser, versetzt mit 25 ccm mit Salzsäure gesättigtem absoluten Alkohol und mischt nach 20 Minuten mit 10 g trockenem, geschmolzenen Chlorzink. Nach weiteren 20 Minuten gießt man in 200 ccm Wasser, spült mit etwas schwachem Alkohol nach, kocht nach Zusatz von etwas Zink den Alkohol weg, spült nach dem Abkühlen die Ester und Harzsäuren mit Äther in einen Scheidetrichter, wäscht die ätherische Schicht mit Wasser und titriert die von Äther befreiten und in neutralem Alkohol gelösten Ester und Harzsäuren mit  $\frac{1}{10}$  N-Kalilauge und Phenolphthalein.

1. Journ. Pharm. Chim. 1905, 496.

2. Ann. chim. anal. 1905, 287.

3. Seifensieder-Ztg. 1905, 382.

4. Ebenda 321 u. 341.



*Zur Prüfung von Cera alba D. A.-B. IV; von Grohmann<sup>1</sup>.*

*Zur Untersuchung und Beurteilung von Bienenwachs; von Georg Buchner<sup>2</sup>.* Die Art und Weise, nach der man bei der Untersuchung von Bienenwachs und anderen Wachsarten die Verseifung ausführt, ist für die Zahlenergebnisse und demnach für die Beurteilung der Wachsproben von großer Bedeutung. Unter Beibehaltung seiner als zweckmäßig erkannten Prinzipien (lebhaftes Kochen, ziemlicher Kaliüberschuß und zeitweilige Konzentration der Lösung) schlug Verf. folgendes Verfahren zur Ausführung der Verseifung vor, das zuerst von Wirth angewendet wurde. Nach Bestimmung der Säurezahl und Zusatz von etwa 35 ccm alkoholischer Kalilauge (auf 3,6 g Wachs) setzt man auf den Erlenmeyerkolben einen Soxhletschen Extraktionsapparat und überläßt das Ganze unter Kühlung mit einem Kugelhühler bei lebhaftem Kochen auf einem Asbestdrahtnetz eine Stunde sich selbst. Die Flüssigkeit konzentriert sich zeitweise, und der im Extraktionsapparat sich ansammelnde Alkohol läuft einige Male selbsttätig zurück. Zuletzt kann man den größten Teil des Alkohols auf diese Weise abdestillieren. Die Ergebnisse sind vorzügliche, auch bei ceresinhaltigen Wachsen stets übereinstimmende. Führt man die Verseifung so aus, daß man auf den Erlenmeyerkolben ein langes Rohr als Rückflußkühler setzt, so erhält man bei reinen Wachsen bei einstündiger Verseifung übereinstimmende Maximalzahlen, aber bei ceresinhaltigen Proben etwas niedrigere Zahlen als bei der vorher angegebenen Arbeitsweise.

*Über die Verseifung von Bienenwachs; von R. Cohn<sup>3</sup>.* Verf. fand, daß die von ihm früher<sup>4</sup> beobachtete schlechte Verseifung des Bienenwachses auf den zu geringen Gehalt an Alkohol (92 %) zurückzuführen ist, da Laugen, welche mit absolutem Alkohol hergestellt werden, glatte Verseifung bewirken. Mit solcher Lauge gelingt es, reines Wachs innerhalb einer Stunde, meistens in noch kürzerer Zeit zu verseifen. Mischungen von Wachs und Paraffin bzw. Ceresin konnte Verf. jedoch auch mit absolut alkoholischer  $\frac{1}{2}$  N-Kalilauge nicht in einer Stunde verseifen.

*Über den Einfluß der Kochdauer auf die Verseifungszahl von Bienenwachs; von Schwarz<sup>5</sup>.* Verf. hat die Angabe Cohns<sup>6</sup> nachgeprüft und gefunden, daß, wenn man 2–3 g Wachs mit 25 ccm alkoholischer  $\frac{1}{2}$  N-Kalilauge am Rückflußtrichter auf einem Asbestdrahtnetz bei 1-, 2- und 3 stündiger Kochdauer verseift, die Unterschiede zwischen den bei verschieden langer Kochdauer gefundenen Zahlen innerhalb der Fehlergrenzen des Verfahrens liegen. Die kalte Verseifung gab bei richtiger Handhabung die gleichen Zahlen, wie solche bei ein- und dreistündigem Kochen erhalten wurden. Auch bei paraffinhaltigem Wachs wurde bei einstündiger Kochdauer unter Anwendung von  $\frac{1}{2}$  N-Kalilauge vollkommene Verseifung erzielt.

*Über die Wärmeentwicklung des Bienenwachses und die An-*

1. Pharm. Ztg. 1905, 157.

f. öffentl. Chem. 1905, 58.

f. öffentl. Chem. 1905, 6.

2. Chem.-Ztg. 1905, 82.

4. Dies. Bericht 1904, 679.

6. Dies. Ber. 1904, 679.

3. Zeitschr.

5. Zeitschr.

wendbarkeit des kalorimetrischen Verfahrens zur Lösung einiger analytischen Fragen; von N. Sokolow<sup>1</sup>.

**Über indisches Bienenwachs (Gheddawachs);** von Georg Buchner<sup>2</sup>. In der letzten Zeit kommt das Gheddawachs wieder häufiger auf den Markt. Es zeigt alle äußeren Eigenschaften des gewöhnlichen Waxes, zeichnet sich durch große Plastizität, eine hellere Farbe und durch einen feinen, besonders beim Verseifen stark hervortretenden Fliedergeruch aus. Verf. teilte die Untersuchungsergebnisse von 36 Proben Gheddawachs mit. Die Buchnerzahl beträgt im Durchschnitte 1,5, die Jodzahl 10, der Schmelzpunkt 63–65°, der Gehalt an Kohlenwasserstoffen 8,6 %. Das Gheddawachs mit seinen charakteristischen Zahlen und seinen äußeren Eigenschaften als solches festzustellen, bietet keine Schwierigkeiten. Schwerer ist es, Mischungen von Gheddawachs und gewöhnlichem Wachs zu beurteilen. Die Untersuchung einiger Mischungen ergab folgendes:

Ghedda- wachs	Bienenwachs (gewöhnliches)	S.-Z.	E.-Z.	V.-Z.
%	%			
10	90	18,5	76,3	94,8
20	80	17,6	77,6	95,2
30	70	15,5	79,0	94,5
40	60	14,1	80,3	94,4
50	50	12,6	81,6	94,2
60	40	11,1	83,0	94,1
70	30	9,7	84,3	94,0
80	20	8,2	85,6	93,8
90	10	6,7	87,0	93,7

**Über japanisches Wachs;** von Ernest J. Parry<sup>3</sup>. Verf. untersuchte mehrere Proben des zur Zeit im Handel befindlichen Japanwachses mit folgendem Ergebnis:

Muster	1	2	3	4	5
Schmelzpunkt . . . . .	50–51°	50–52°	52–54°	49–53°	49–54°
Verseifungszahl . . . . .	21,8	22,0	22,2	21,9	22,1
Jodzahl . . . . .	11,9	13,8	13,7	12,5	13,0
Hehnersche Zahl . . . . .	89	90	90,5	89,5	90
Spez. Gew. bei 15° C. . . .	0,979	0,980	0,981	0,977	0,978
Schmelzpunkt der Fettsäuren	54°	55°	55°	54°	56°

Die Proben lösten sich nicht so vollständig in siedendem absolutem Alkohol wie die früher untersuchten Muster. Die Erhöhung der Jodzahl gegenüber den früheren Befunden führt Verf. nach einer Mitteilung von Lewkowitsch auf einen Gehalt des Waxes an *Perillaöl* zurück, mit welchem die Preßrückstände der Beeren von *Rhus succedanea*, *R. acuminata*, *R. vernicifera* und *R. sylvestris*, aus denen das Japanwachs gewonnen wird, behandelt werden, um die Ausbeute an Wachs zu erhöhen, da der Bedarf an Japanwachs innerhalb der letzten Jahre nicht unbedeutend gewachsen ist.

**Beiträge zur Petroleum-Untersuchung;** von Utz<sup>4</sup>. Verf. hat

1. Journ. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1905, 818; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, 11, 626. 2. Chem.-Ztg. 1905, 79. 3. Chem. and Drugg. 1905, 84. 4. Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1905, 293.

das Verfahren von Riche und Halphen zur Unterscheidung der verschiedenen Petroleumsorten auf Mischungen verschiedener Petroleumsorten angewendet. Das Verfahren besteht darin, daß man bei raffinierten Petroleumsorten nach der Bestimmung des spezifischen Gewichtes 4 g des zu untersuchenden Petroleums möglichst genau in einen Erlenmeyerkolben bringt und dann von einer Mischung aus gleichen Teilen Chloroform und 93 %igen Spiritus aus einer Bürette unter Umschütteln solange zutropfen läßt, bis die anfangs auftretende Trübung verschwindet. Während man mittels der Chloroform-Alkohol-Mischung infolge der verschiedenen Löslichkeit amerikanisches Petroleum leicht von europäischem unterscheiden kann, ist es nach Verf. nicht möglich, die verschiedenen europäischen Sorten zu unterscheiden, da die Löslichkeit der letzteren Petroleumsorten annähernd gleich ist. Auch durch die Bestimmung des Brechungsindex läßt sich amerikanisches Petroleum von europäischem unterscheiden, aber nicht die europäischen Sorten unter sich.

*Zur Bestimmung des Schwefels in Petroleum und bituminösen Mineralien* mischt man nach F. C. Garrett und E. L. Lomax<sup>1</sup> 0,7 bis 1,5 g der zu untersuchenden Substanz mit 3 bis 4 g eines Gemisches von 4 Teilen reinem Kalk und 1 Teil wasserfreier Soda in einem Platintiegel und füllt dann letzteren mit dem Gemische bis zum Rande. Über den Tiegel wird dann ein größerer Platintiegel gestülpt und beide Tiegel umgekehrt, der Zwischenraum wird mit obiger Mischung und dann mit einer dicken Asbestlage ausgefüllt. Der ganze Apparat wird dann in einer Muffel bis zur hellen Rotglut erhitzt; sobald eine Flamme sichtbar wird, entfernt man die Asbestlage und erhitzt dann noch 2 Stunden lang. Die erhaltene Masse bringt man dann in Wasser, oxydiert mit Brom, säuert an, filtriert und fällt die so gebildete Schwefelsäure mit Chlorbaryum.

*Zur Bestimmung des Flammpunktes der Mineralöle* empfiehlt W. Herbig<sup>2</sup> den mit Öl vorschriftsmäßig beschickten Tiegel 15 mm tief in ein flaches Sandbad einzubetten und auf den Tiegel einen in der Mitte durchbohrten Chamottetiegeldeckel aufzusetzen. Die Durchbohrung beträgt 15 mm, so daß neben dem durch die Öffnung geführten Thermometer noch genügend Raum ist, um die Zündflamme, ohne das Thermometer zu berühren, einführen zu können. Unter Anwendung dieser kleinen Abänderung der Methode mit dem offenen Tiegel erhält man nach des Verf.s Angaben Flammpunktwerte, die mit den Resultaten des Pensky-Martenschen Apparates sehr gut übereinstimmen.

*Der wahre Tropfpunkt und ein Apparat zu seiner Bestimmung*; von L. Ubbelohde<sup>3</sup>. Verf. empfiehlt zur Bestimmung des Tropfpunktes von Fetten, Paraffin, Ceresin, Starrfetten und ähnlichen Stoffen einen Apparat, welcher aus einem Einschlußthermometer besteht, das mit einer zylindrischen Metallhülse fest verbunden ist; diese besitzt eine kleine Öffnung. Der untere federnde Teil der Hülse trägt eine zylindrische oben glatt geschliffene Glashülse, die 10 mm lang, 7 mm breit und unten 3 mm weit ist. Zur Benutzung des Apparates wird letztere abgenommen, mit dem zu prüfenden Stoff gefüllt, oben und unten glatt abgestrichen und in den Apparat so eingesetzt, daß sich die Quecksilberkugel

1. Journ. Soc. Chem. Ind. 1905, 1212.  
Harz-Ind. 1905, 26.

2. Chem. Rev. Fett- und  
3. Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 1220.

in der Masse befindet. Alsdann wird der Apparat in einem etwa 4 cm weiten Reagensrohre durch einen Kork befestigt und im Wasserbade ganz allmählich angewärmt. In dem Momente, wo der aus dem Glasgefäß allmählich austretende Tropfen abfällt, liest man die Temperatur ab und erhält so den Tropfpunkt. Der Apparat wird von der Firma C. Richter in Berlin, Johannisstraße 14 geliefert.

*Eine neue Viskositäts-Bestimmung für helle Mineralöle;* von R. Nettel<sup>1</sup>.

*Über Viskositätsbestimmungen der Schmieröle;* von R. Hackel<sup>2</sup>.

*Die Bewertung von Schmiermitteln mit besonderer Berücksichtigung der Zylinderöle;* von F. W. Richardson und H. N. Hanson<sup>3</sup>.

*Über die spontanen rötlichen Flecken auf chargierter Seide;* von O. Meister<sup>4</sup>. Verf. stellte experimentell fest, daß die beim Lagern von Seidenstoffen auftretenden rötlichen Flecken, als deren Ursache man schon früher die Berührung mit Schweiß erkannt hatte, dadurch zustande kommen, daß Spuren von Kupfer auf katalytischem Wege aus Natriumchlorid oder der daraus durch die Säure der Avivage gebildeten Salzsäure Chlor frei machen, das dann die Zerstörung des Farbstoffs auf der Seide veranlaßt. Hierzu bemerkte G. Gianoli<sup>5</sup>, daß die Anwesenheit von Kupfersalzen der Seide keinerlei Schaden tut. Die durch Schweiß hervorgerufenen Flecken mit verfließender Umgebung entstehen vielmehr, wenn mit dem Zinnphosphatsilikat merkliche Mengen Eisen auf der Seide fixiert werden.

*Unterscheidung von Baumwoll- und Leinengewebe;* von A. Herzog<sup>6</sup>. Um Baumwolle von Leinen zu unterscheiden, taucht man etwa 4 qcm des zu prüfenden Gewebes in eine lauwarne alkoholische Cyaninlösung ein, spült nach der Absorption des Farbstoffes die Gewebeprobe in Wasser und behandelt sie dann mit verdünnter Schwefelsäure. Die Baumwolle wird hierbei völlig entfärbt, während die Leinenfaser ihre blaue Farbe behält. Wäscht man nun die Probe mit Wasser aus und bringt sie dann in Ammoniakflüssigkeit, so wird der blaue Farbenton der Leinenfaser noch verstärkt.

*Über das Haarfärbemittel p-Phenylendiamin;* von Ernst Erdmann<sup>7</sup>. In einer Abhandlung »Theoretisches und Praktisches aus der Ursolfärberei (Färben von Rauchwaren)« unternimmt es Verf., die bei der Rauchwarenfärberei mit Ursol (Ursol D = p-Phenylendiamin) zu beobachtenden prophylaktischen Maßnahmen in chemischer und physiologischer Hinsicht aufzuklären. Vollständig verschwinden sollten nach Verf. aus dem Handel unbedingt alle Mittel zum Färben menschlichen Haares, die p-Phenylendiamin

---

1. Chem.-Ztg. 1905, 885. 2. Mitt. d. Technol. Gewerbemuseums Wien 1905, 44; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 557. 3. Journ. Soc. Chem. Ind. 1905, 315; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 555. 4. Chem.-Ztg. 1905, 528. 5. Ebenda 1088. 6. Rev. intern. des falsific.; nach L'Union pharm. 1905, 487. 7. Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 1877.

enthalten, also die Haarfärbemittel *Juvenia*, *Juvenil*, *Fo*, *Mixture venetienne* oder wie sie sonst heißen mögen. Für die Rauchwarenindustrie ist der Farbstoff aber bei Beobachtung einiger Vorsichtsmaßregeln gut zu verwenden. Um nachzuweisen, ob irgend eine Haar- oder Pelzprobe mit Ursol gefärbt ist, behandelt man sie mit heißer verdünnter Salzsäure (1:4). Dadurch wird zunächst die braune Farbe abgezogen. Kocht man jetzt die Lösung einige Minuten, so geht die braune Farbe in ein mehr oder weniger reines Kirschrot über. Die filtrierte und abgekühlte Lösung ist diazotierbar, wobei die kirschrote Farbe in Gelbbraun umschlägt. Die entstandene Diazoverbindung läßt sich mit  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure zu einem intensiven violetten Farbstoff kuppeln, der sich leicht ausfällt und dann auf einem eingetauchten Streifen Filtrierpapier blau erscheint.

**Über den Nachweis von Paraphenylendiamin in Haarfärbemitteln.** Zum Nachweise von Paraphenylendiamin in Haarfärbemitteln wurde folgendes Verfahren empfohlen: Man schüttelt die Flüssigkeit nach Zusatz von Schwefelammonium mit Äther aus. Das Paraphenylendiamin geht in den Äther über und bleibt beim Verdampfen desselben zurück. Zur Identifizierung des Paraphenylendiamins versetzt man die salzsaure Lösung desselben mit Natriumhypochlorit: es entsteht ein weißer flockiger Niederschlag, der, aus verdünntem Weingeist umkristallisiert, lange Nadeln (vom Schmp.  $240^{\circ}$ ) von Dichlorchinondiimid liefert. Die mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid gelinde erwärmte salzsaure Lösung färbt sich violett (Lauths Violett). Eine sehr verdünnte saure Lösung von Paraphenylendiamin und Anilin gibt mit Eisenchlorid eine Blaufärbung (Indaminreaktion). Der Schmelzpunkt des Paraphenylendiamins, der natürlich ebenfalls zur Charakterisierung desselben dienen kann, liegt bei  $140^{\circ}$ <sup>1</sup>.

**Über Metolhaltige Haarfärbemittel** berichtete Fl. Kratschmer<sup>2</sup>. Ein neben anderen Bestandteilen auch Metol, das Sulfat des Monomethyl-p-amidophenols enthaltendes Haarfärbemittel wurde auf Grund verschiedener dadurch bewirkten Erkrankungen als gesundheitsschädlich bezeichnet.

**Die Bewegung gegen die Bleigefahr und die wichtigsten Erzeutismittel für Bleifarben;** von H. Trillich<sup>3</sup>.

**Bleigliasierte Geschirre** der russischen Ostseeprovinzen und einiger Gouvernements Polens hat J. M. Brückmann<sup>4</sup> auf Veranlassung von Chlopin auf ihren Bleigehalt untersucht. Von 108 Geschirren gaben nur vier beim ersten Auskochen mit 4%iger Essigsäure kein Blei ab. 50 Geschirre, die beim ersten halbstündigen Auskochen im Durchschnitte 101 mg Blei auf 1 l abgaben, lieferten beim zweiten Auskochen durchschnittlich 42 mg Blei auf 1 l. 25 Geschirre, die beim ersten Auskochen im Durchschnitte

1. Bull. commerc. 1905, 227.

2. Österr. Sanitätswesen 1905, 141.

3. Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1905, 419.

4. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.

u. Genußm. 1905, I, 1.

121 mg, beim zweiten 49 mg Blei ergaben, lieferten beim dritten Auskochen durchschnittlich 64 mg Blei auf 1 l. — Ein stets zutreffendes Kennzeichen für ein schlecht glasiertes Geschirr gibt es nicht. Am meisten Blei gaben die dicken, glatten, glänzenden Glasuren ab, die beim Anfeuchten Wasser aufsaugten und um einen Ton dunkler wurden. Schlecht sind auch die dicken, rauen Glasuren, während dünne, glatte, glänzende, nicht abbröckelnde Glasuren wenig Blei abgaben.

*Über die Aufnahme von Blei durch Speisen bei Verwendung schlecht glasierter Tongeschirre;* von Schmidinger<sup>1</sup>. Verf. stellte erneut Versuche an über die Abgabe von Blei durch schlecht glasierte Tongeschirre. Zu diesem Zwecke wurde in einem Wiener Laden eine Anzahl billiger Tongeschirre gekauft und mit Wasser sorgfältig ausgespült. In einigen derselben wurden dann Speisen in üblicher Weise zubereitet, in anderen wurden als Getränke dienende Flüssigkeiten einige Zeit aufbewahrt. Von diesen Speisen und Getränken wurden dann nach vorherigem Durchmischen gewogene Mengen untersucht, und zwar derart, daß die störenden organischen Substanzen durch Behandeln mit Salzsäure und Kaliumchlorat in einer Porzellanschale zerstört wurden, worauf das in Lösung befindliche Blei mit Schwefelwasserstoff abgeschieden und als Sulfat zur Wägung gebracht wurde. Die Versuche lehrten, daß auch bei der gewöhnlichen küchenmäßigen Behandlung schlecht glasierte Gefäße Blei an Speisen abgeben und zwar unter Umständen in nicht unbedeutlichen Mengen, andererseits aber auch, daß das Verhalten der Glasuren gegenüber sauren Speisen und Getränken dem der 4%igen Essigsäure gegenüber ganz ähnlich ist.

*Über ansechtbares Elbgeschirr* berichtete H. Steinheil<sup>2</sup>. Nach seinen Beobachtungen werden in vielen Haushaltungen billige Löffel verwendet, die beim Kochen, besonders beim Rösten von Fett teilweise schmelzen. Das abgegebene Metall zerteilt sich in kleine Perlen, die sich den Speisen durchaus unauffällig beimengen. Die Untersuchung eines Löffels ergab, daß er aus einer Legierung hergestellt war, die hauptsächlich aus Zinn und Antimon bestand, außerdem enthielt sie Kupfer und Blei in ziemlich beträchtlichen Mengen, Eisen, Nickel, Zink, Schwefel und Arsen in Spuren. Ob die angegebenen Metallmengen dem menschlichen Körper schädlich sind, wagt Verf. nicht zu entscheiden, doch hält er es für wichtig, davor zu warnen, daß solche Löffel zum Kochen verwendet werden.

*Über gesundheitsschädliche Kochgeschirre;* von R. Kržížan<sup>3</sup>. Verf. berichtete über Kochgeschirre, welche eine Verzinnung aufwiesen, die eine bleigraue Färbung besaß und auf Papier gerieben stark abfärbte. Die Verzinnung wies bei der Analyse einen Bleigehalt von 18,6–21,84 % auf.

1. Zeitschr. d. Allgem. österr. Apoth.-Ver. 1905, 678.  
med. Wochenschr. 1905, 2064.

2. Dtsch. 3. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, 247.

Über *Leukonin* berichtete P. Rasenack<sup>1</sup>. Unter dem Namen Leukonin kam ein Präparat in den Handel, welches als Weißfärbemittel für Emaillezzwecke insbesondere als Ersatz des teuren Zinnoxys dienen soll. Verf. fand folgende Zusammensetzung: 97,74 % Natriummetaantimoniat, 0,53 % Natriumsulfat, 0,44 % Calciumsulfat, 0,22 % Eisenoxyd und Tonerde, in Weinsäure unlöslich 0,44 %, Wasser 0,6, sowie Spuren von Arsen- und Bleiverbindungen. Die Angaben des Fabrikanten, daß das Leukonin in Lösungsmitteln, besonders auch in Fruchtsäuren ganz unlöslich sein soll, konnte Verf. nicht bestätigen.

Über die braune kiesel-saure Ablagerung, welche sich auf dem Aluminium durch Kochen mit Wasser bildet; von Carlo Formenti<sup>2</sup>. Beim Kochen von Wasser in Gefäßen aus Aluminium überziehen sich deren Innenflächen mit einer braunen Schicht aus graphitischem Silicium. Zur Verhinderung der Bildung einer solchen Schicht genügt es, in einem neuen Aluminiumgefäße zuerst einige Male fettige Flüssigkeiten zu kochen. Die in einem braun gewordenen Gefäße vorhandene braune Schicht kann durch Kochen mit Kaliumbisulfatlösung entfernt werden; man läßt sie aber zweckmäßig sitzen, da die Dauerhaftigkeit der Gefäße alsdann eine größere ist.

*Ausgesinkte Backtröge*. Durch eine Verfügung des Kgl. Sächs. Ministeriums d. I. werden die mit der amtlichen Nahrungsmittel-Kontrolle beauftragten Chemiker angewiesen, ihr Augenmerk auf das Vorhandensein von mit Zink ausgeschlagenen Backtrögen zu richten und durch entsprechende Verständigung darauf hinzuwirken, daß solche nach und nach möglichst außer Gebrauch kommen, bis dahin aber die Aufnahme von Zink in den Sauerteig tunlichst dadurch vermieden werde, daß eine genügend dicke Schicht Mehl zwischen Zinkblech und Sauerteig gebracht wird<sup>3</sup>.

Über die Auflösung von Zinn durch den Inhalt von Konservendbüchsen; von K. B. Lehmann<sup>4</sup>. Verf. hatte früher<sup>5</sup> gezeigt, daß die Zinnmengen, welche sich in unseren Konserven finden, selbst bei jahrelanger Tierfütterung keine Gesundheitsstörungen hervorbringen. Vegetabilische Konserven in verzinnnten Eisenbüchsen enthalten im Liter meist 100–150 mg Zinn, animalische in der Regel nur 50–100 mg. Doch sind ausnahmsweise auch höhere Werte gefunden worden, deren Ungiftigkeit noch nicht erwiesen ist. Die neueren Untersuchungen des Verf.s beschäftigen sich mit der Frage, welche Bedingungen erfüllt sein müssen, damit sich Zinn in größerer oder geringerer Menge in dem Inhalte von Konservendbüchsen löst. Es zeigte sich, daß in Blechbüchsen, die 0,5–2%ige Weinsäurelösung enthielten, sich große Mengen Zinn (500–1000 mg pro Liter im Monat) lösen, wenn der Verschluß kein dichter ist, also Luft hinzutreten kann. Bei Luftabschluß war die Lösung des Zinns sehr gering. Mitunter fand aber auch keine große Lösung des Zinns statt, trotzdem die Luft ungehindert zu den genügend sauren Konserven hinzutreten konnte. Eine Erklärung

1. Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt 1905, 22, 658. 2. Chem.-Ztg. 1905, 746. 3. Pharm. Centralh. 1905, 384. 4. Dtsch. med. Wochenschr. 1905, 1861. 5. Dies. Bericht 1902, 687.

hierfür ergab sich darin, daß die Konservenbüchsen zum Teil mit einem guten Lacküberzug versehen waren, daß Fleischkonserven eine nicht unerhebliche Fettung der Büchsenwand aufweisen, und endlich, daß bei eingedickten Fruchtsäften, die vermöge ihres starken Säuregehaltes leicht Zinn lösen konnten, wohl auch der Zucker als reduzierende Substanz eine Rolle spielt.

*Analyse einer Zinntube*; von A. Gawalowski<sup>1</sup>. Die Zinntube einer Zahnpaste besaß ein spezifisches Gewicht von 8,3. Reines Walzzinn soll ein spezifisches Gewicht von 7,2—7,3 haben. Die Prüfung ergab, daß das Zinn neben Spuren von Blei etwa 66 % Kadmium enthielt. Gewalztes Kadmium hat ein spezifisches Gewicht von 8,7 und muß daher eine Legierung aus 1 Teil Zinn und 2 Teilen Kadmium ein spezifisches Gewicht von 8,3 haben. Vom gesundheitlichen Standpunkte dürfte gegen das Vorhandensein von Kadmium in derartigen Gebrauchsgegenständen nichts einzuwenden sein, da die Entstehung des giftigen Kadmiumsulfats in diesem Falle kaum möglich erscheint.

*Bleihaltige Abziehbilder*; von H. Lührig<sup>2</sup>. Verf. hat aus Chemnitzer Geschäften 57 Proben von Abziehbildern auf ihren Bleigehalt untersucht mit dem überraschenden Ergebnis, daß nur 13 Proben bleifrei waren. In 100 qcm Papier wurden 2—137 mg Blei gefunden.

*Über völlig phosphor- und bleifreie Zündwaren* berichtete R. Gans<sup>3</sup>. Verf. berichtete über zwei chemische Körper, das Cuprobaryumpolythionat und das Sulfocuprobaryumpolythionat, welche es ermöglichen, phosphor- und bleifreie Zündhölzer darzustellen, die sich überall leicht entzünden, unempfindlich gegen Feuchtigkeit und jahrelang haltbar sind. Beim Tragen in der Tasche entzünden sie sich nicht.

*Über die Schwefelsäure in Wichse*; von Balland<sup>4</sup>. Verf. berichtete unter Mitteilung verschiedener Rezepte zur Herstellung von Stiefelwichse über die Zusammensetzung der letzteren. Er fand Wasser 17—32 %, organische Substanzen (Knochenkohle, Melasse, Gummi, Öl) 41—46 %, Aschenbestandteile 26—37 % und 0,28—1,01 % Schwefelsäure. Verf. hält diesen Schwefelsäuregehalt für unschädlich.

*Zur Feuergefährlichkeit der Zelluloidwaren*; von Fr. Gervais<sup>5</sup>. Nach dem Verf. ist das Verhalten der Zelluloidwaren in der Wärme verschieden, je nachdem die Temperatur unterhalb oder oberhalb 90° bleibt. Solange die Wärme unterhalb 90° bleibt, weist das Zelluloid keine anderen wesentlichen Veränderungen auf, als die Entwicklung geringer Mengen von Kampferdämpfen. Schon bei 65° beginnen Zelluloidwaren plastisch zu werden; bei dauernder Einwirkung einer solchen Wärmequelle erweichen einzelne Stücke, kleben zusammen und verlieren dabei ihre Plastizität. Bei Temperaturen über 90° (Wasserbad) trat rasch, jedoch nicht explosionsartig, Selbstersetzung ein, die von einer Selbsterwärmung

1. Zeitschr. d. Allgem. österr. A.-V. 1905, 451.  
1905, 845. 3. J. D. Riedels Bericht, Berlin 1905.  
1905, 12. 5. Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 1976.

2. Pharm. Centralh.  
4. Ann. chim. anal.



begleitet wurde. Das in der Zelluloidmasse steckende Thermometer stieg allmählich um einige Grade über die Temperatur der Wärmequelle, und es entwichen rotbraune Stickoxyddämpfe. Einige Sekunden später fand eine stürmische Entwicklung eines Gasgemenges aus Kampferdampf und Stickoxyden statt, das Thermometer stieg auf 170—190°, und es verblieb ein koksartiger Rückstand, der die Umrisse der ursprünglichen Gegenstände aufwies. Die Schnelligkeit des Zerfalls ist von der Temperaturhöhe der Wärmequelle abhängig; so fand die erwähnte stürmische Gasentwicklung erst nach 85—110 Minuten statt, wenn das Zelluloid der Temperatur von 90° und schon nach 25—40 Minuten, wenn es einer Wärmequelle von 100° ausgesetzt wurde. Die bei der Selbstzersetzung stattfindende Wärmeentwicklung ist recht bedeutend, sodaß z. B. das Papier, mit dem der untersuchte Zelluloidgegenstand umgeben war, stark verkohlte, ohne daß Feuererscheinungen beobachtet wurden. Die Entzündungstemperatur des Zelluloids liegt viel höher als seine Zersetzungstemperatur. Weißes Zelluloid entzündete sich im allgemeinen schwieriger und hinterließ einen stärkeren Aschenrückstand als die anderen Zelluloidarten. Zelluloidwaren entzünden sich nur dann, wenn sie mit anderen brennenden Körpern in Berührung kommen, aber auch in diesem Falle nur, wenn der brennende Körper viel Wärme entwickelt. Schwache Wärmequellen, z. B. glimmender Holzspan, rotglühender Metalldraht oder glühend gemachter Glasstab entzünden Zelluloidwaren nicht.

*Über die Bildung von Formaldehyd bei der Verbrennung von Tabak; von A. Trillat<sup>1</sup>.* Die Untersuchung der Verbrennungsprodukte von Holz, Papier etc. ergab bekanntlich die Gegenwart von Formaldehyd in den Rauchgasen dieser Produkte. Eine in der gleichen Weise ausgeführte Untersuchung des Tabakrauches ermöglichte es Verf., nachzuweisen, daß der Formaldehyd während des Rauchprozesses entsteht. Der Formaldehyd des Rauches schwankt nicht wesentlich mit der Tabakart; gefunden wurden in 100 g Maryland-, Manilla-, Havana- und Scaferlatitabak 0,0500 bis 0,1180 g Aldehyd. Etwas größer war dieser Formaldehydgehalt dann, wenn der Tabak aus Tonpfeifen geraucht wurde, was ohne Zweifel auf eine katalytische Wirkung der Tonwandungen zurückzuführen ist. Im Gegensatz zum Rauche der gewöhnlichen Brennstoffe enthält der Tabakrauch den Formaldehyd nicht in freier Form, weil sich der Aldehyd sogleich mit den stickstoffhaltigen Bestandteilen des Tabakrauches verbindet. Wird nämlich Nikotindampf in eine 0,1 %ige Lösung von Acetaldehyd, der sich in geringer Menge ebenfalls im Tabakrauch vorfindet, geleitet, so verschwindet der Nikotingeruch nahezu vollständig unter gleichzeitiger Bildung eines Kondensationsproduktes. Mit der näheren Untersuchung dieses Kondensationsproduktes, insbesondere der toxischen Eigenschaften desselben, ist Verf. z. Z. noch nicht beschäftigt.

1. Compt. rend. 189, 742—44.

## VII. Toxikologische Chemie.

*Über Formalin als Konservierungsmittel bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen* hat Barth<sup>1</sup> folgende Erfahrungen gemacht. Es wurden Alkohol, Glyzerin und Formalin mit einander verglichen, indem fein zerschnittene Ochsenleber mit Morphin, Strychnin, Veratrin, Atropin, Cyankalium, Phosphor, Arsen und Karbolsäure vergiftet und bei Zimmertemperatur unter Einwirkung des Tageslichtes konserviert wurde. Zur Ermittlung der Alkaloide wurde die Methode von Stas-Otto benutzt. Dabei hat die Anwendung des Formalins insofern Vorteile gezeigt, als die zur Auffindung der organischen Gifte auf gewöhnlichem Wege hergestellten Auszüge bedeutend reiner waren, als bei den anderen Konservierungsmitteln, sodaß die Auszüge nicht mehr gereinigt zu werden brauchten. Es gelang noch leicht, nach 6—12 Monaten 0,02 g Alkaloid nachzuweisen, was bei Anwendung von Alkohol nicht mehr möglich ist. Phosphor wird in den Objekten durch Formalin ausgezeichnet erhalten, metallische Gifte werden nicht beeinflusst. Nur bei Cyankalium und Karbolsäure hat Verf. mit 5- und 10%iger Lösung von Formalin keine guten Resultate gehabt. Diese werden durch Formalin zersetzt. Verwendet man nur eine 1%ige Lösung, so ist der Nachweis größerer Mengen dieser Gifte möglich. Auch A. Grigorjew<sup>2</sup> hält eine 10%ige Formalinlösung für das beste Mittel zur Konservierung von Organen für forensische Zwecke, da die meisten der in der Vergiftungspraxis vorkommenden Gifte sich in durch Formalin gehärteten Organen chemisch oder mikroskopisch nachweisen lassen, mit Ausnahme des Alkohols.

*Zur Frage des mikrochemischen Nachweises der Phosphorvergiftung*; von A. Sorge<sup>3</sup>. Verf. hat die Methode von Buida<sup>4</sup> nachgeprüft, welche darauf beruht, daß Phosphorteilchen unter dem Mikroskope bei abgeblendetem Lichte leuchten und nachher durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff die Leuchtkraft verlieren, beim

1. Chem.-Ztg. 1905, Rep. 105.      2. Dtsch. med. Wochenschr. 1905, No. 8.      3. Viertelj. f. gerichtl. Med. 29, 819.      4. Giornale di Medicina leg. 1900.

Einwirken von Ammoniummolybdat sich gelb und von Silbernitrat sich braunschwarz färben. Verf. hat seine Untersuchungen noch nicht abgeschlossen, neigt jedoch zu der Ansicht, daß die Reaktionen nicht genügend spezifisch für elementaren Phosphor sind.

*Für den forensischen Nachweis von Jodoform in Leichenteilen* empfiehlt es sich nach Stortenbeker<sup>1</sup>, die schwach angesäuerte Substanz im Wasserdampfstrome zu destillieren, das Destillat mit einigen Tropfen Alkali zu versetzen, um etwa vorhandene Fettsäuren, welche das Kristallisieren des Jodoforms verhindern können, in Lösung überzuführen und schließlich mit Äther auszuschütteln. Den ätherischen Auszug läßt man bei gewöhnlicher Temperatur und zur Vermeidung einer Zersetzung des Jodoforms unter Lichtabschluß verdunsten, entfernt die hinterbleibende kleine Menge Wasser mit Filtrierpapier, nimmt den Verdunstungsrückstand mit wenig heißem Eisessig, welcher Fette nur schwer löst, auf und prüft nach Verdampfen eines Teiles der Eisessiglösung mikroskopisch, wobei ein mit einer Vertiefung versehener Objektträger verwendet wird. Liegt Jodoform vor, so kristallisiert dieses sehr schön aus dem Eisessig aus. Die Farbenreaktion, welche Jodoform mit Natriumphenolat geben soll, tritt auch bei Gegenwart von Chloroform und Bromoform ein.

*Widerstandsfähigkeit von Cyankalium bei der Verwesung;* von W. H. Jollyman<sup>2</sup>. Cyankalium ist im Mageninhalte Verstorbener noch ziemlich lange Zeit nachweisbar. Verf. hat im Magen eines an Cyankaliumvergiftung verstorbenen Negers noch nach 6 Monaten Cyanwasserstoff aufgefunden. — Im Mageninhalte eines Pferdes, das 2,0 g Cyankalium erhalten hatte, ohne daß es irgendwelche Störungen zeigte, war nach dem Töten keine Spur des Giftes nachzuweisen. Pferde scheinen hiernach eine große Widerstandsfähigkeit gegen Blausäure zu besitzen. Hingegen zeigte der Mageninhalt eines Kaninchens, das nach Darreichung von 2 ccm einer Cyankaliumlösung eingegangen war, nach 16 Tagen noch die bekannten Reaktionen der Blausäure. Bei einem Schweine war das Cyankalium noch nach 7 Wochen nachzuweisen.

*Über eine Vergiftung mit Isosafrol* berichtete Waldvogel<sup>3</sup>. Verf. hatte Gelegenheit, einen Fall von gewerblicher Isosafrolvergiftung, entstanden durch Überfließen von siedendem Isosafrol (also gleichzeitige Verbrennung), sowie Einatmen der Dämpfe zu beobachten. Sowohl der klinische Befund als auch das Ergebnis von später angestellten Tierversuchen ergaben folgende Merkmale: Das Isosafrol hat eine starke Einwirkung auf das Nervensystem, Gefäße und Parenchymzellen der Bauchorgane. Als hervorstechendstes Symptom ist die eintretende starke Venenerweiterung zu bezeichnen.

*Über eine Veronalvergiftung* berichtete Kuhn<sup>4</sup>. Längerer

1. Réc. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belgique 1905, 24, 67; d. Chem.-Ztg. 1905, Rep. 197. 2. Ann. de Chim. analyt.; nach L'Union pharm. 1905, 484. 3. Münch. med. Wochenschr. 1905, 206. 4. Dtsch. med. Wochenschr. 1905, No. 11.

Gebrauch von abends je 0,5 g Veronal erzeugte ein juckendes Exanthem, namentlich im Gesichte und am Oberkörper, sowie starke Schwellung und Blasenbildung in der Mund- und Rachenschleimhaut, begleitet von Fieber, Kopfschmerz und Eingenommenheit.

*Ein neues Reagens auf Aconitin*; von E. P. Alvarez<sup>1</sup>. Verf. empfiehlt folgende Reaktion zum Nachweise von Aconitin: Die zu prüfende Substanz wird in einem Porzellantiegel mit 5–10 Tropfen Brom im Salzwasserbade erhitzt, mit 1–2 ccm rauchender Salpetersäure zur Trockne gebracht und nochmals mit etwas Brom erhitzt, bis ein gelber Rückstand hinterbleibt. Dieser wird dann mit 0,5–1 ccm gesättigter alkoholischer Kalilauge eingedampft, wobei je nach der Menge des Aconitins ein mehr oder weniger tiefrot oder braun gefärbter Rückstand bleibt, der sich nach dem Abkühlen und Übergießen des Tiegelinhaltes mit 5–6 Tropfen 10%iger Kupfersulfatlösung tief grün färbt.

*Über das Verhalten des Strychnins im Vogeltierkörper*; von H. Molitoris<sup>2</sup>. Dem Verf. gelang es, bei verschiedenen Vogelarten den Alkaloidnachweis nach dem von Ipsen modifizierten Verfahren nach Stas-Otto unter Zuhilfenahme des Mikroskopes durch die Farbenreaktion noch zu erbringen, selbst wenn nur 0,00008 mg Strychnin vorhanden waren. Bei der Ausschüttelung der sauren Flüssigkeit mit Äther zwecks Reinigung ergaben sich nicht unerhebliche Verluste. Bemerkenswert ist es, daß Hühner sich verhältnismäßig großer Giftmengen schadlos entledigen, ohne daß in den Entleerungen das Strychnin nachgewiesen werden kann. Es wird von den Hühnern in einen zwar bitter schmeckenden, aber ungiftigen Körper übergeführt.

*Über den Nachweis von Morphin in toxikologischen Fällen*; von Ern. Gérard, Deléarde und Ricquet<sup>3</sup>. Nach den Versuchen der Verff. übt die Niere eine Art diastatischer Wirkung auf das Morphin aus, und sie glauben, daß, wie schon von Stolinikow erwähnt worden ist, neben dem Oxy-morphin eine Morphin-sulfonsäure gebildet werden kann, die infolge ihrer Unbeständigkeit in einen (den Phenylsulfaten analogen) Schwefelsäureester übergehen und in Form der Kaliumverbindung ausgeschieden werden könnte. Auf Grund dieser Annahme verfahren Verff. zum Nachweise des Morphins in toxikologischen Fällen in folgender Weise: Das zerkleinerte Untersuchungsmaterial wird mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser vermischt und mit etwa einem Zehntel des Gesamtgewichts Salzsäure angesäuert. Handelt es sich um die Untersuchung von Harn, so wendet man die gleichen Mengenverhältnisse an. Man erwärmt die Mischung zwei Stunden auf dem Wasserbade, übersättigt dann mit Ammoniak, schüttelt zwei- bis dreimal mit Amylalkohol, der mit Ammoniak gesättigt ist, aus und stellt die vereinigten amylalkoholhaltigen Flüssigkeiten beiseite. Die wässrige Flüssigkeit dampft man auf dem Wasserbade ein, ver-

1. Chem. News 1905, 179. 2. Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 1977.

3. Journ. Pharm. et Chim. 1905, II, 49.

reibt den Rückstand mit Sand und extrahiert ihn ebenfalls mit ammoniakhaltigem Amylalkohol. Die amyalkoholischen Auszüge schüttelt man nun mit salzsäurehaltigem Wasser aus, macht dann die saure Flüssigkeit mit Ammoniak alkalisch, schüttelt wiederholt mit ammoniakhaltigem Amylalkohol, indem man den Ammoniakzusatz mit jeder neuen Ausschüttelung vermindert, destilliert dann von der Amylalkohollösung den Amylalkohol ab und benutzt den Destillationsrückstand zum Nachweise des Morphins mit Marquis Reagens (bestehend aus einer Mischung von 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 20 Tropfen Formaldehydlösung), indem man einen Teil der Flüssigkeit in einer Porzellanschale verteilt und durch dieselbe 2—3 Tropfen des Reagenzes hindurchfließen läßt: bei Gegenwart von Morphin beobachtet man eine dunkelrotviolette Färbung, bei Anwesenheit von Oxymorphin eine schöne grüne Farbe, beim Vorhandensein von Morphin und Oxymorphin entstehen violette und grüne Streifen. Auf diese Weise ist den Verff.n der Nachweis des Morphins gelungen in allen Fällen, in denen alle anderen Methoden versagten.

*Toxikologischer Morphinnachweis; von H. Wefers-Bettink<sup>1</sup>.*

Ein erwachsener Mann hatte in selbstmörderischer Absicht eine Lösung von Morphinhydrochlorid genommen. Die Menge des Giftes muß eine ansehnliche gewesen sein, da sich in dem betreffenden Trinkglase ein Bodensatz von reichlich 0,1 g desselben kristallinisch vorfand. Trotz Auspumpen und Ausspülen des Magens starb der Mann nach zwei Tagen. Zur Untersuchung verfügbar waren 186 g Mageninhalt, 320 g Blut, die kleinere Gehirnhälfte 574 g, von der Leber 1765 g, die Milz und Nieren, während aus den Därmen nur 300 g Inhalt erhalten werden konnten. Die Untersuchung der einzelnen Teile geschah nach der Methode von Stas-Otto und Dragendorff, durch Ausziehen mit weinsäurehaltigem Weingeist und Ausschütteln mit den verschiedenen üblichen Ausschüttelungsmitteln. Aus dem flüssigen Mageninhalt und dem Inhalte des Darmes konnte das Morphin in gut geformten Kristallen ausgeschieden werden, das Blut, die Milz und Nieren lieferten nur die für Morphin charakteristischen Farbenreaktionen, beim Gehirn und der Leber fehlten diese.

*Über Vergiftungen durch Crème-Torten* berichtete L. Hugou-nenq<sup>2</sup>. In Objekten, welche sehr ausgesprochene Vergiftungserscheinungen hervorgerufen hatten, wurde die Gegenwart alkaloidartiger Substanzen nachgewiesen. Diese waren von geringer Wirksamkeit, wiesen aber auf einen Zersetzungsprozeß hin. Es wird daher eine durch Mikroben veranlaßte Veränderung der fertigen Crème oder der zu ihrer Herstellung dienenden Materialien, Milch oder Eier, als Ursache der Vergiftung angenommen. Herkunft und Art der Mikroben, welche die Veränderung bewirkten, blieben bisher unbekannt.

1. Pharm. Weekbl. 1905, No. 14.

2. Journ. Pharm. et Chim. 1905, 21, 97.

*Vergiftung durch Atractylis gummifera*; von Malafosse<sup>1</sup>. Die Vergiftung mit dem aus der Wurzel gewonnenen Saft führte nach schweren Erscheinungen seitens des Magens unter tiefstem Sopor zum Tode. Bemerkenswert waren Respirationsbeschleunigung, Pulsverlangsamung, Herabgehen der Temperatur bis 33,8°, Anurie. Die Autopsie ergab Blutextravasate auf allen Schleimhäuten, die Magenschleimhaut war mit kolloiden, gelblich-grünen Massen bedeckt, die auch die Ausführungsgänge ihrer sämtlichen Drüsen anfüllte.

*Vergiftung durch Hundspetersilie*. Davison<sup>2</sup> berichtete von einem solchen noch günstig abgelaufenen Falle, in welchem Hundspetersilie (*Aethusa Cynapium*) eine tiefe Ohnmacht, Herzschwäche und Temperaturniedrigung, Erbrechen und Durchfälle, eingeleitet durch Leibschmerzen, hervorrief. Die Kranke — ein junges Mädchen — hatte eine beträchtliche Menge frischer Hundspetersilie in der Meinung, daß es Kresse sei, verzehrt, erholte sich aber von den obigen Erscheinungen unter Anwendung anregender und schmerzstillender Mittel ziemlich schnell.

*Vergiftung durch Perubalsam mit tödlichem Ausgange*; von Deutsch<sup>3</sup>. Verf. berichtete über die Erkrankung von drei Kindern, die wegen Krätze zuerst mit Seife und Essig, dann mit Perubalsam auf Anraten eines Kurpfuschers behandelt worden waren. Alle Kinder erkrankten an Nephritis, ein Knabe starb. Verf. betrachtet die ausgedehnte Anwendung von Perubalsam bei Nephritikern als einen Kunstfehler.

*Über eine Vergiftung mit Tollkirschen* berichtete Stocker<sup>4</sup>. Ein 4½-jähriger Knabe hatte zwei Tollkirschen gegessen, worauf sich nach etwa einer Stunde die typischen Erscheinungen einer Tollkirschenvergiftung einstellten, nämlich: Abgeschlagenheit, Mattigkeit, Rötung der Haut und Bindehaut, Trockenheit im Halse, Aufhören der Schweißbildung, dann große Erregung und Unruhe, Delirien, Sprach- und Gehstörungen, Gesichtstäuschungen und eine gewisse Empfindungslosigkeit. Durch geeignete Medikation wurde der Knabe am Leben erhalten.

*Die Giftigkeit der Vogelbeeren*; von Andr. Otto<sup>5</sup>. Verf. berichtete über einen Vergiftungsfall durch die Beeren von *Sorbus Aucuparia*. Zwei Kinder hatten mit den Früchten erst gespielt, dann dieselben gegessen; erst als das eine derselben starb, kam man auf die nach Lewin<sup>6</sup> in den Beeren enthaltene Blausäure und Parasorbinsäure, ein flüchtiges Öl mit stechendem Geruche, als Todesursache.

*Über die Zerstörung der organischen Substanz mittels Salpetersäure, Kaliumpermanganat und Schwefelsäure*; von Denigès<sup>7</sup>.

1. Gaz. d. hôpit. 1905, No. 10; d. Dtsch. med. Wochenschr. 1905, 815.  
2. Brit. Med. Journ. 1904; d. Pharm. Centralh. 1905, 671. 3. Zeitschr. f. Med.-Beamte 1905, 409. 4. Correspondenzbl. f. Schweizer Ärzte 1905, 107.  
5. Pharm. Weekbl. 1905, No. 24. 6. Lewin, Lehrbuch der Toxikolog. 162 u. 294. 7. Rép. de Pharmac. 1905, 196.

Gegen ein früher<sup>1</sup> vom Verf. angegebenes Verfahren zur Zerstörung der organischen Substanz in toxikologischen Fällen hatte Bertrand den Einwand erhoben, daß bei dieser Methode die überaus große Säuremenge, welche zur Anwendung kommen müsse, für den Nachweis kleiner Arsenmengen erschwerend sei. Nach dem vom Verf. angestellten weiteren Versuchen ist die große Säuremenge nur dann notwendig, wenn man auch die Fettsubstanzen mitzerstören will; dies kann jedoch unterbleiben, da das Fett, wenn es nach der Abscheidung sorgfältig ausgewaschen wird, keine Spur irgendwelcher anorganischer Verbindungen zurückhält. Er gibt nunmehr für die Ausführung seiner Methode zur Zerstörung der organischen Substanzen folgende allgemeine Vorschrift: In einer Porzellanschale von n Liter Inhalt bringt man  $n \times 100,0$  g des zu untersuchenden zerkleinerten Materials, fügt  $n \times 80$  ccm reiner Salpetersäure vom spez. Gew. 1,39–1,40 und n ccm einer 1%igen Kaliumpermanganatlösung (bei bleihaltigem Material muß der Zusatz von Kaliumpermanganat unterbleiben, dafür muß mehr Salpetersäure verwendet werden) hinzu. Nun erwärmt man die Schale langsam auf einem Drahtnetze von 2–3 mm Maschenweite, aus dem in der Mitte ein Loch von 4–5 cm Durchmesser ausgeschnitten ist. Je nach der Art des Untersuchungsmaterials ist die Zerstörung nach 15–30 Minuten vollendet. Ist dieser Punkt erreicht, so setzt man  $n \times 80$  ccm Wasser hinzu, läßt etwa 10 Minuten ruhig kochen, entfernt dann die Flamme und läßt erkalten. Sobald die Fettmasse fest geworden ist, gießt man die Flüssigkeit durch ein Bäschchen Glaswolle in eine Schale von n Liter Inhalt ab, die zurückbleibende Fettmasse übergießt man mit  $n \times 40$  ccm siedenden Wassers, läßt erkalten, filtriert das Wasser durch die Glaswolle zu der übrigen Flüssigkeit, wiederholt dieselbe Operation noch zweimal mit je  $n \times 20$  ccm kalten Wassers, versetzt die vereinigten Flüssigkeiten mit  $n \times 4$  ccm reiner Schwefelsäure und dampft dieselben auf  $n \times 100$  ccm ein, nachdem man über die Schale einen Trichter gestülpt hat, dessen Rohr nahe am Halse abgesprengt ist. 1 ccm der so zur weiteren Untersuchung vorbereiteten Flüssigkeit entspricht 1,0 g der ursprünglichen Substanz. Zur vollständigen Zerstörung der organischen Substanz bringt man 100 ccm der so vorbereiteten Flüssigkeit in eine 1 l fassende Porzellanschale, fügt 16 ccm reiner Schwefelsäure hinzu, überdeckt die Schale mit einem Trichter (ohne Rohr), erhitzt vorsichtig bis zum Sieden und vermindert die Hitze, sobald das Schäumen zu heftig wird. Es bilden sich bald braune Dämpfe von Stickstofftetroxyd, die Masse in der Schale wird schwarz und bläht sich auf, allmählich steigen weiße Dämpfe auf. Jetzt nimmt man den Trichter fort und läßt aus einer Pipette 10 ccm Salpetersäure nach und nach vom Rande aus in die Schale fließen. Es entweicht ein Strom von Stickstofftetroxyd, man erwärmt weiter, bis sich weiße Dämpfe zeigen, setzt abermals 10 ccm Salpetersäure in gleicher

---

1. Dies. Bericht 1901, 635.

Weise wie angegeben hinzu und wiederholt die Operation dann noch einmal mit 5 ccm Salpetersäure. Nun erwärmt man, bis die braune Masse keine Dämpfe mehr ausstößt, setzt dann auf die Trichteröffnung einen kleinen Trichter mit langem Rohre von möglichst geringem Durchmesser auf und tropft durch denselben mittels eines Tropfgläschens innerhalb einer Minute 40—60 Tropfen Salpetersäure zu der Masse. Je nachdem dieselbe eine hellere Farbe annimmt, vermindert man die Menge der Salpetersäure und stellt das Zutropfen derselben ein, sobald die in der Schale befindliche Flüssigkeit sich entfärbt hat. Die Menge der letzteren beträgt dann gewöhnlich 12—15 ccm. Man läßt erkalten, setzt 60—70 ccm Wasser hinzu, erhitzt zum Sieden und ergänzt das Volumen der Flüssigkeit auf 100 ccm, so daß also 1 ccm = 1,0 g der ursprünglichen Substanz entspricht.

*Über die Zerstörung organischer Substanzen mittels Schwefelsäure-Salpetersäuregemisches bei gerichtlich-chemischen Analysen;* von E. S. Warschawsky<sup>1</sup>. Zur Zerstörung organischer Substanzen, namentlich fettreicher und stark fauliger, zwecks Ermittlung von Metallgiften schlägt Verf. ein Gemisch von gleichen Teilen Kjeldahlscher Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52 vor. Die Analyse wird folgendermaßen ausgeführt: 10 g der sorgfältig getrockneten Substanz werden in einer Porzellanschale mit 100 ccm des genannten Gemisches versetzt. Wenn eine stürmische Entwicklung rotbrauner Dämpfe eintritt, so wird das Säuregemisch nicht auf einmal, sondern allmählich in Mengen von 20—30 ccm hinzugesetzt. Ist die Reaktion nicht so intensiv, so wird das ganze Gemisch bis zum Auftreten der rotbraunen Dämpfe erwärmt, die Schale vom Feuer entfernt und in der Kälte stehen gelassen. Nach dem Aufhören der Ausscheidung von Salpetrigsäureanhydrid wird die Flüssigkeit bis zum Verschwinden des Schaumes gekocht, in einen Kjeldahlkolben übergeführt, und das Kochen unter ein- bis zweimaligem Zusatze von 5—10 ccm des Säuregemisches fortgesetzt, bis die Flüssigkeit nur schwach gelb gefärbt erscheint. Zur vollständigen Entfernung der salpetrigen Säure wird die oxydierte Flüssigkeit mit drei Vol. Wasser versetzt und noch 10—15 Min. lang gekocht, abgekühlt, 30 Vol. Wasser hinzugefügt und 8—10 Stunden Schwefelwasserstoff durchgeleitet. Die Vorzüge der Methode bestehen in der Schnelligkeit der Ausführung und in dem Verbräuche relativ geringer Mengen des Reagenzes.

*Eine neue Art, die organischen Körper bei toxikologischen Untersuchungen zu zerstören* empfiehlt, O. Gasparini<sup>2</sup>. Verf. bringt die auf Gift zu untersuchenden Objekte mit Salpetersäure zusammen unter Einwirkung des elektrischen Stromes.

*Studien über das Verhalten des Arsens im Organismus;* von A. Heffter<sup>3</sup>.

1. Westn. obscht. Gigeny etc. 1905, Mai; d. Biochem. Centralbl. 1905, 255. 2. Atti d. accad. dei Lincei Serie V, Rendiconti XIII, 94.

3. Arch. intern. de Pharmacodyn. 1905, 899.



*Zur Frage des normalen Arsens;* von A. J. Kunkel<sup>1</sup>. Für den eigentlichen Nachweis des schon isolierten Arsens benutzte Verf. die übliche Methode nach Marsh-Otto, bei der er aber den Wasserstoff elektrolytisch entwickelte unter Verwendung eines Streifen reinen Silbers als Kathode und eines breiten Platinbleches als Anode. Verf. fand, daß aus kochender salzsäurefreier Schwefelsäure keine arsenige Säure abdestilliert, auf Zusatz von Salzsäure war schon nach wenigen Minuten im Destillate durch Schwefelwasserstoff Arsen nachzuweisen. Verf. konnte in keinem Organe eines normalen Tieres Arsen nachweisen, weder in Ochsenzähnen noch in Schilddrüsen.

*Über die Lokalisation des Arsens bei der Vergiftung mit arseniger Säure* berichteten Ch. Blarez und G. Denigès<sup>2</sup>. Aus der Untersuchung dreier Opfer einer Arsenikvergiftung kamen Verff. zu den Resultaten: 1. Die Gewebe des menschlichen Körpers — ohne Verdauungstrakt — können bedeutend größere Dosen als die gewöhnliche letale Dosis enthalten. 2. In Leber, Niere, Herz sind große Mengen des Giftes, kleinere in Muskeln und Gehirn enthalten, die Nervenzentren scheinen das Gift nicht zu fixieren. Auch in den Knochen und Epidermis wurde Arsenik gefunden. 3. Die verschiedenen Methoden des forensischen Arseniknachweises geben gleich genaue Resultate.

*Über die katalytische Zersetzung von Arsenwasserstoff* berichtete G. Lockemann<sup>3</sup>. Verf. stellte fest, daß Arsenwasserstoff durch feuchte feinfaserige Substanzen wie Watte, Glaswolle, Quarzfäden u. s. w. zersetzt wird und daß daher derartige Stoffe als Trockenmittel für das im Marshschen Apparat entwickelte Gas ungeeignet sind. Ebenso wirkt Alkohol zersetzend auf Arsenwasserstoff.

*Über den Arsennachweis mit dem Marshschen Apparate;* von G. Lockemann<sup>4</sup>. Verf. berichtete in einer umfangreichen Arbeit über seine Erfahrungen mit dem Marshschen Apparate, für den er eine besondere Konstruktion beschrieb. Durch umfassende Versuche ist es ihm gelungen, sich absolut einwandfreie Reagentien zu verschaffen und die Grenzen der Empfindlichkeit derart weit hinauszuschieben, daß er noch  $\frac{1}{10000000}$  g Arsen nachzuweisen vermag.

*Beitrag zum Nachweise kleiner Arsenmengen;* von J. C. Bern-trop<sup>5</sup>. Verf. empfiehlt eine Methode zum Arsennachweise, welche mit Vorteil bei der Untersuchung von Tapeten angewendet werden kann. 200 qcm der Tapete werden in kleine Stücke geschnitten und in einem Becherglase mit 500 ccm destilliertem Wasser, 25 ccm konz. Salzsäure und 10 Tropfen Brom übergossen und 12 Stunden stehen gelassen. Aldann wird abfiltriert und der Rückstand mit

1. Zeitschr. f. physiol. Chem. 1905, 511. 2. Soc. biol. Bd. 58, 279; d. Biochem. Centralbl. 1905, 80. 3. Zeitschr. f. angew. Chem. 1905, 491.

4. Ebenda 416, Abbild. 5. Chem. Weekbl. 1904, 882; d. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1906, I, 845, Abbild.

wenig Wasser ausgewaschen und dann ausgedrückt. Das Filtrat wird mit Ammoniak versetzt, und dann werden unter Umrühren 10 ccm Magnesiamixtur und 5 ccm Natriumphosphatlösung hinzugefügt. Bei Anwesenheit von Arsenverbindungen wird zugleich mit dem Ammoniummagnesiumphosphat auch das Ammoniummagnesiumarseniat mit ausgefällt. Nach 12 Stunden filtriert man ab, wäscht den Niederschlag dreimal mit verdünntem Ammoniak (1 : 3) aus und löst ihn in verdünnter Schwefelsäure. Um die geringen Mengen organischer Substanz zu zerstören kann man die schwefelsäurehaltige Lösung in einen Kjeldahlkolben unter Zufügung von etwas starker Salpetersäure erhitzen, bis sich Schwefelsäuredämpfe entwickeln. Die auf die Weise erhaltene Lösung wird in einem vom Verf. besonders konstruierten Marshschen Apparat geprüft.

*Über die quantitative Bestimmung des Arsens als Magnesiumpyroarseniat;* von J. F. Virgili<sup>1</sup>. Die schwach ammoniakalische Arsensäurelösung versetzt man unter Umrühren tropfenweise mit Magnesiamixtur und fügt alsdann soviel Ammoniak hinzu, daß die gesamte Flüssigkeit etwa 2,5 % Ammoniak erhält. Alsdann gießt man die Flüssigkeit nach 24stündigem Stehen in geschlossenem Gefäße durch ein Filter ab und wäscht Fällungsgefäß und den darin befindlichen Niederschlag mit 2,5 %igen Ammoniak. Aus einer Pipette läßt man hierauf heiße etwa 12 %ige Salpetersäure auf den Niederschlag und die Wandungen des Filters tropfen, wobei man das Filtrat im Fällungsgefäße sammelt. Nach dem Waschen des Filters mit heißem Wasser verdampft man Filtrat und Waschwasser zur Trockne und erhitzt den Rückstand zunächst etwa 20 Minuten mit kleiner Flamme und schließlich 10 Minuten auf helle Rotglut.

*Über die elektrolytische Bestimmung kleiner Arsenmengen;* von C. Mai und H. Hurt<sup>2</sup>. Verff. führten die Bestimmung kleiner Arsenmengen in der Weise durch, daß die Arsenigesäure oder Arsensäure durch Elektrolyse zu Arsenwasserstoff reduziert wurde und zwar unter Verwendung von Blei als Kathode und Platin als Anode. Der entstandene Arsenwasserstoff wurde alsdann in eine gemessene Menge ammoniakalischer  $\frac{1}{100}$  N-Silbernitratlösung geleitet und der Überschuß von Silbernitrat nach dem Auffüllen auf ein bestimmtes Volumen im Filtrat zurückgemessen mit  $\frac{1}{100}$  N-Rhodanlösung in salpetersaurer Lösung. Als Zersetzungsgefäß bedienen sich die Verff. einer derbwandigen U-förmigen Glasröhre, die beide Gase getrennt aufzufangen ermöglicht. Anode und Kathode bestehen aus 1 bis 2 mm dickem Bleibleche, die sich in ein stiefelförmiges Ende verjüngen. Die Enden sind in Glasröhren eingekittet, welche luftdicht durch die Kautschukstopfen der Schenkel des U-rohres geführt sind. Durch den Stopfen des Kathodenschenkels ist ein Tropftrichter mit einer kapillaren Ablaufröhre

1. Zeitschr. analyt. Chem. 1905, 492.  
Nahr.- u. Genußm. 1905, I, 193.

2. Zeitzhr. f. Unters. d.

eingeführt, die in die zur Zersetzung kommende Schwefelsäure 2 cm tief eintaucht. Nachdem die Entwicklung des Wasserstoffs aus dem Elektrolyten 1 Stunde gedauert und man sich überzeugt hat, daß durch diesen allein die vorgelegte Silbernitratlösung nicht reduziert wird, gibt man durch den Tropftrichter ganz allmählich die zu untersuchende Flüssigkeit, die nur 10 ccm betragen soll, hinzu, ohne den Strom zu unterbrechen. Durch den Stopfen des Kathodenschenkels führt ferner das Gasableitungsrohr, welches zunächst mit einer Röhre verbunden ist, die mit basischem Bleiacetat getränkte Bimsteinstücke zur Zurückhaltung von etwaigem Schwefelwasserstoff enthält. Die Silbernitratlösung, welche vom Arsenwasserstoff reduziert werden soll, befindet sich in einem Kugelapparate nach Mayrhofer, der 5 oder 6 Kugeln nebeneinander aufweist. Der Entwicklungsapparat wird mit 12 %iger Schwefelsäure beschickt, da gerade diese Konzentration sich als geeignet erwiesen hat. Als Stromquelle kann man jede beliebige Gleichstromleitung benutzen, mit einer Spannung von 110 Volt. Ein einfacher Wasserwiderstand kann zur Stromregulierung benutzt werden.

*Zum quantitativen Nachweis des Arsens für forensisch-chemische Zwecke* empfiehlt C. Mai<sup>1</sup> folgende Arbeitsweise: Man bringt die zerkleinerten Massen zunächst in Porzellanschalen auf das Wasserbad, um sie von der anhaftenden Flüssigkeit (meist Weingeist) zu befreien, dann versetzt man mit etwa dem gleichen Gewichte rauchender Salpetersäure, der 5 % Schwefelsäure zugefügt sind, und erwärmt weiter bis zur Verflüssigung. Die verflüssigten Massen werden in einer gemeinsamen Schale erwärmt, erst auf dem Sandbade, dann über freiem Feuer, bis alle Säure verjagt ist und eine harte glasige Kohle sich gebildet hat. Diese gibt man mit dem Fünf- und Sechsfachen ihres Gewichtes an Salzsäure (spez. Gew. 1,19) in einen Jenenser Rundkolben und destilliert unter guter Kühlung etwa ein Viertel bis ein Drittel ab. Das Arsenpentoxyd wird hierbei durch die Kohle und Salzsäure völlig zu arseniger Säure reduziert und als Arsentrichlorid verflüchtigt. Das Destillat versetzt man mit einviertel Raumteil rauchender Salpetersäure, bringt es nach und nach auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne und erhitzt den Rückstand vorsichtig mit Schwefelsäure bis zum Auftreten starker Nebel. Der Schaleninhalt wird darauf mit Wasser verdünnt, nachgespült und in der von Mai und Hurt (s. oben) beschriebenen Weise das Arsen elektrolytisch bestimmt.

*Über die elektrolytische Bestimmung kleiner Arsenmengen*; von H. Frerichs und G. Rodenberg<sup>2</sup>. Verf. empfehlen ebenfalls die Bestimmung kleiner Arsenmengen durch Elektrolyse, fanden aber, daß bei der Benutzung des Apparates nach Mai und Hurt (s. oben) die Reduktion längere Zeit in Anspruch nahm als bei

1. Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, II, 290.

2. Arch. d. Pharm. 1905, 848, Abbild.

der Anwendung des von Trotmann<sup>1</sup> empfohlenen Apparates. Die Anwendung des letzteren ist unbequem, da das als Diaphragma dienende Pergamentpapier zu schnell zerstört wird. Verf. fanden nun, daß das Pergamentpapier zweckmäßig durch das untere Ende einer Tonzelle ersetzt werden kann, in welches ein passendes Glasrohr eingekittet wird. Als Absorptionsrohr ist das von Mai und Hurt empfohlene Kugelrohr sehr zweckmäßig. Bei Anwendung eines solchen Apparates lassen sich bis zu 20 mg arsenige Säure bequem in  $\frac{1}{2}$  Stunde reduzieren, liegt jedoch Arsensäure vor, so dauert die Reduktion erheblich länger, z. B. für 15 mg  $As_2O_3$  3 Stunden.

*Arsen im Tabak;* von Karl Boening<sup>2</sup>. Bei der gerichtlichen Untersuchung eines Tabaks, dem arsenige Säure beigemischt war, wurden dem Sachverständigen die Fragen gestellt, ob das Arsen beim Rauchen einer aus solchem Tabak bereiteten Zigarette verändert wird, ob es dabei in den Rauch gelangt, und welche Folgen es für den Raucher haben könnte. Obgleich man schon a priori sagen könnte, daß das Rauchen solcher Zigaretten schädlich sein müßte, so hat Verf. doch noch experimentell die Schädlichkeit solcher Zigaretten nachgewiesen. Er zeigt, daß die Arsenmenge, die in den Mund des Rauchers gelangt, proportional der Schnelligkeit der Verbrennung der Zigarette und umgekehrt proportional der Länge des Mundstückes ist. Die Arsenmenge, welche in die Luft verraucht, ist umgekehrt proportional der Schnelligkeit der Verbrennung. Die Arsenmenge, die im Mundstück der Zigarette verbleibt, ist proportional der Länge des Mundstückes.

*Über den Verbleib des Arrhénales im menschlichen Körper;* von L. Barthe<sup>3</sup>. Verf. analysierte die Organe eines Mitte Dezember verstorbenen Patienten, der in der Zeit vom November des vorigen bis zum Juni desselben Jahres dauernd Natriummethylarseniat (Arrhénales) und zwar im ganzen 6,5—7 g erhalten hatte. Der Arsenbefund in den Nieren war äußerst fraglich, in allen anderen Organen absolut negativ, so daß es scheint, als ob diese organische Verbindung des Arsens sich nicht in den Organen fixiert.

*Über die Bestimmung des Quecksilbers in Organen;* von O. Schumm<sup>4</sup>. Verf. unterwirft die Organe der Autolyse und danach einer kurz dauernden Behandlung mit Salzsäure und chloressigsaurem Kali, elektrolysiert die erhaltene Lösung unter Anwendung einer Goldblech-Kathode und überführt das gefällte Quecksilber durch Sublimation in eine Glaskapillare. Durch Wägen der das Quecksilber enthaltenden Kapillare, Verflüchtigen (oder Lösen) des Quecksilbers und Wägen der leeren Kapillare wird die Menge des Quecksilbers festgestellt.

*Beobachtungen über den chemisch-toxikologischen Nachweis des Quecksilbers;* von D. Vitali<sup>5</sup>. Bei einer gerichtlich-chemischen

1. Dies. Bericht 1904, 697. 2. Chem.-Ztg. 1905, 183. 3. Soc. biol. Bd. 58, 59; d. Bioch. Centralbl. 1905, 587. 4. Zeitschr. f. analyt. Chem. 1905, Heft 2. 5. Inst. Venet. di scienze e lettere 1904; d. Biochem. Centralbl. 1905, 614.

Untersuchung, bei der der Nachweis von Quecksilber in den Eingeweiden eines exhumierten Leichnams geführt werden sollte, behandelte Verf. den nach der Zerstörung der organischen Substanz nach Fresenius und Babo durch Schwefelwasserstoff bei saurer Reaktion erhaltenen Niederschlag wiederholt mit konz. Salpetersäure in der Wärme und erhielt so ein in angesäuertem Wasser unlösliches Produkt, welches sich als eine Verbindung von salpetersaurem und schwefelsaurem Quecksilber erwies. Dieser Befund dürfte das Mißlingen des chemischen Nachweises des Quecksilbers in Fällen zweifelloser Hg-Vergiftung erklären.

*Vergiftungen durch künstliche Gebisse*; von Régnier und Eilertsen<sup>1</sup>. Verff. haben Fälle von Quecksilbervergiftungen beobachtet, die auf das Tragen künstlicher Gebisse zurückzuführen waren. Der zur Herstellung der künstlichen Gebisse verwendete Kautschuk wird nicht selten, um ihn in der Farbe dem Zahnfleisch möglichst ähnlich zu machen, bis zu 30 % seines Gewichts mit Zinnober imprägniert. Der an sich unlösliche Kautschuk wird mit dem Zinnober durch die Mikroorganismen der Mundhöhle allmählich angegriffen, und auf diese Weise wird dem Organismus das Quecksilber in resorbierbarer Form zugeführt, so daß dann die Erscheinungen einer allgemeinen Quecksilbervergiftung eintreten können. Verff. halten es für dringend notwendig, daß die Träger künstlicher Gebisse zu einer regelmäßigen Desinfektion der Mundhöhle sowie der künstlichen Gebisse selbst angehalten werden.

*Über eine Vergiftung mit chloresurem Kalium* berichtete Aufrecht<sup>2</sup>. Ein dreijähriges Kind, welches allerdings durch Darmkatarrh schon geschwächt war, hatte zweimal hintereinander täglich nur je 0,5 g Kali chloricum in 80 g Wasser erhalten und war unter den bekannten Erscheinungen einer Kali chloricum-Vergiftung (Kollaps, fliegende Respiration, niedrige Temperatur u. s. w.) gestorben.

*Über den chemisch-toxikologischen Nachweis des Kaliumpermanganats*; von D. Vitali<sup>3</sup>. Der einfache Nachweis des Mangans ist in Fällen von Permanganatvergiftungen ungenügend, da Mangan im normalen Organismus sich vorfindet; es muß vielmehr das Manganihydroxyd nachgewiesen werden, was durch die oxydierende Fähigkeit desselben ermöglicht wird. In faulenden Leichen ist nurnehr der Nachweis von Mangan möglich.

*Über die Vergiftung durch Leuchtgas und ähnliche kohlenoxydhaltige Gasarten vom gerichtsärztlichen Standpunkte*; von E. Engels<sup>4</sup>.

*Untersuchungen zur Kohlenoxydvergiftung*; von Fr. Strassmann und A. Schulz<sup>5</sup>. Nach einer eingehenden Erörterung der vorhandenen Literatur kamen Verff. auf Grund zahlreicher Untersuchungen an Leichenmaterial zu dem Resultate, daß ebenso gut

1. Les Nouv. Remèdes 1905, 240.

2. Wien. klin. Wschr. 1905, Nr. 48.

3. Boll. chim.-farm. 1905, H. 14.

4. Vierteljahrsschrift f. gerichtl.

Med. 29, Supplementheft.

5. Berl. klin. Wochenschr. 1905, Nr. 48.

wie bei einer Vergiftung durch Kohlenoxyd auch bei einer postmortalen Diffusion durch die Haut sich Kohlenoxyd im Gefäßblut findet, daß also qualitative Unterschiede nicht bestehen. Gleichzeitig machen sie besonders auf ein bis dahin noch nicht bekanntes Kriterium zur Beurteilung von Kohlenoxyddiffusion aufmerksam, nämlich auf den lebhaften Farbenkontrast zwischen dem gesättigten und dem darunter gelegenen, an Kohlenoxyd noch armen Muskelhäoglobine der Brustmuskulatur und glauben, daß diesem Befunde eine viel größere Beweiskraft zukommt als dem Leberbefunde.

*Über den Nachweis von Blut mit Hilfe von Wasserstoffsuperoxyd;* von Palleske<sup>1</sup>. Verf. hat die neuerdings für den Blutnachweis mehrfach empfohlene Probe mittels Wasserstoffsuperoxyd mit Bezug auf ihre forensische Bedeutung geprüft. 1 Tropfen Blut in 1500 g Wasser gelöst, läßt noch deutlich Aufsteigen von O-Bläschen bei Unterschichtung des Wasserstoffsuperoxyds (3 %ig, Merck) (ev. durch das Gehör) erkennen. Das Wasserstoffsuperoxyd ist für die Blutuntersuchung in forensischer Beziehung der Guajakprobe gleichwertig; es hat gleich dieser den Nachteil, daß der positive Ausfall der Probe nur das Vorhandensein von Blut zuläßt — denn alle katalytisch wirkenden Substanzen geben eine positive Probe — während der negative Ausfall der Probe das Fehlen von Blut zur Gewißheit macht. Eine gewisse Wahrscheinlichkeit, ob im Einzelfalle Blut oder ein anderer Katalysator die positive Reaktion bedingt, läßt sich daraus herleiten, daß Blut die Reaktion in viel stürmischer Weise einleitet. Unsichtbare Blutspuren kann man dadurch aufspüren, daß man die verdächtige Fläche mit einem Wasserstoffsuperoxyd-Spray bestreichen läßt; wo Blutspuren sind, steigen Bläschen auf.

*Zur Frage des Blutnachweises durch Wasserstoffperoxyd;* von E. Schaer<sup>2</sup>.

*Die Rieglersche Blutprobe und ihr Wert für die gerichtliche Medizin;* von Palleske<sup>3</sup>. Schüttelt man eine Lösung von Blut im Rieglerschen Reagens (5 g Hydrazinsulfat in 100 ccm 10 %ig. NaOH + 100 ccm 96 %ig. Alkohol) mit Luft, so wird die rote Lösung für kurze Zeit gelblichbraun infolge Oxydation des Hämochromogen zu alkalischem Hämatin; nach einigem Stehen kehrt die ursprüngliche Farbe wieder. Die Spezifität dieses Farbenwechsels für Blut, die Riegler zuerst angegeben hat, hat Verf. bestätigt, und weiter gefunden, daß sie auch für die meisten Blutveränderungen besteht, die zum forensischen Nachweise gelangen. Rote Farbstoffe, Fruchtsäfte sowie Eisenrost geben die Reaktion nicht. Die Probe hat die Bedeutung einer Vorprobe, die aber die Gegenwart von Blut nicht nur wahrscheinlich, sondern bereits sicher macht.

*Beitrag zur Hämatoporphyrinprobe;* von M. Takayama<sup>4</sup>.

- |   |                                |
|---|--------------------------------|
| 1. Viertelj. f. gerichtl. Med. 29, 831. | 2. Pharm. Centralh. 1905, 568. |
| 3. Ärztl. Sachverst.-Ztg. 1905, 387.    | 4. Viertelj. f. gerichtl. Med. |
| 1905, 29, Supplementheft.               |                                |

Die sonst angegebene forensische Probe zum Blutnachweise (Auflösen des eingetrockneten Blutes in konz. Schwefelsäure und spektroskopischer Nachweis) wird unausführbar, wenn das bluthaltige Objekt schon durch kalte konz. Schwefelsäure verkohlbare organische Substanzen oder Kohle, oder (was für japanische Verhältnisse besonders wichtig) Indigo enthält. Verf. hat ein einfaches Verfahren angegeben, den spektroskopischen Nachweis auch für diese Fälle zu ermöglichen; es beruht darauf, daß die in die Lösung gehenden Produkte der Verkohlung organischer Stoffe nach kurzer vorsichtiger Erhitzung über einer Spirituslampe unter beständigem Durchschütteln und nachheriger dreifacher Verdünnung mit Wasser, sich als schwarze Flocken abscheiden und dann durch Filtration ganz oder fast ganz beseitigt werden, während das Hämatoporphyrin in der sauren Lösung keine Veränderung erleidet. Im einzelnen gab Verf. folgende Vorschriften: Zusatz von etwa 1 ccm Schwefelsäure für ein Material von etwa Fünfpfennigstückgröße, von 2 ccm bei der Größe eines Markstückes, von 3 ccm bei der Größe eines Zweimarkstückes; dann 5—7 Tage lang die Lösung stehen lassen; dieselbe dann über der Spirituslampe 10 bis 12 Sekunden erhitzen (bei größerer Materialmenge etwas länger). Alsdann mit etwa der dreifachen Menge Wasser verdünnen. Erscheint — infolge zu starker Verdünnung — bei der spektroskopischen Untersuchung nur der rechte Hämatoporphyrinstreifen, so vergrößere man die Dicke der Flüssigkeitsschicht (Polarisationsröhren!).

*Über die Beeinflussung des spektroskopischen Blutnachweises durch die Gegenwart organischer Farbstoffe;* von Giese<sup>1</sup>. Es gibt Farbstoffe, die mit den zum forensischen Blutnachweise gebräuchlichen Extraktionsmitteln in Lösung gehen und Spektren erzeugen, die die Erkennung der Blutspektren verhindern können. Die Versuche des Verf.s, diesen Übelstand auszuschließen, erstreckten sich auf eine Reihe saurer, basischer und Schwefelfarbstoffe, auf einige Phtaleinfarbstoffe und Alizarine. Nach seinen Ergebnissen empfiehlt es sich, entweder gleichzeitig je ein basisches und ein saures Extraktionsmittel anzuwenden, weil viele Farbstoffe nur in dem einen löslich sind, oder stets ein Stück des zu untersuchenden Gewebes ohne Blut mit dem gewählten Extraktionsmittel zu behandeln, um das etwaige Spektrum des Farbstoffes sicher auszuschließen. Durch die Hämatoporphyrinprobe in der Modifikation von Takayama (s. oben) gelingt diese Ausschließung am sichersten. Doch darf nicht zu lange erhitzt werden, weil dabei das Hämatoporphyrin leicht zerstört wird, während organische Substanz, die nach kürzerem Erhitzen mit Schwefelsäure noch vorhanden ist, durch weiteren Wasserzusatz leicht zu beseitigen ist.

*Über den quantitativen Blutnachweis;* von A. Schulz<sup>2</sup>. Verf. prüfte die verschiedenen zur Bestimmung des Blutes in Leinwand, Erde, Sägespänen u. s. w. vorgeschlagenen Verfahren nach und stellte hierbei fest, daß das kolorimetrische und das biologische

1. Viertelj. f. gerichtl. Med. 1905, 225.

2. Ebenda 1.

Verfahren für die Praxis brauchbar sind, wobei letzterem der Vorzug gebührt. Blut, welches starker Erhitzung ausgesetzt war, kann nur auf kolorimetrischem Wege unter Anwendung entsprechender Vergleichsflüssigkeiten nachgewiesen werden.

*Ein Verfahren zur biologischen Unterscheidung von Blut verwandter Tiere;* von Uhlenhuth<sup>1</sup>. Die Spezifität der Präzipitinreaktion erfährt eine Einschränkung durch die sog. »Verwandschaftsreaktionen«. Den dadurch hervorgerufenen Übelstand schafft Verf. auf folgende Weise ab: Wenn man Hasenblut einem Kaninchen und zweitens einem Huhne injiziert, so erhält man in beiden Fällen ein Reagens für Hasenblut. Während das vom Huhne gewonnene Präzipitin auf das dem Hasen so verwandte Kaninchenblut reagiert, ist das vom Kaninchen gewonnene Präzipitin streng spezifisch für Hasenblut. Das Neue, zu den bisherigen Erfahrungen in einem gewissen Widerspruche Stehende ist, daß man zwischen so verwandten Tieren, wie Hase und Kaninchen — ferner auch zwischen Taube und Huhn, sogar bei Affen (*Cercopithecus fuliginosus*, *Macacus rhesus*) nach Menschenblutinjektion — ein Präzipitin erhält. Auf diese Weise kommt man zu einem wirklichen spezifischen Reagens für Menschenblut für die gerichtliche Praxis.

*Ein Verfahren zum forensischen Nachweise der Herkunft des Blutes. (Ablenkung hämolytischer Komplemente);* von M. Neisser und H. Sachs<sup>2</sup>. Mischt man Menschenserum mit einem entsprechenden durch Vorbehandlung von Kaninchen mit Menschenserum erhaltenen Antiserum, so ist das Gemisch befähigt, Komplement zu binden. Ein hinzugefügtes Serumhämolysin wird also unwirksam. Außer Menschenserum ist nur Affenserum imstande, die gleiche Reaktion mit dem Antiserum zu geben. Die Reaktion gelingt noch bei Gegenwart von  $\frac{1}{1000000}$  bis  $\frac{1}{10000000}$  ccm Menschenblutes. Sie ist also zum Nachweise von Spuren menschlichen Blutes mindestens ebenso gut geeignet, wie die Uhlenhuth-Wassermannsche Präzipitierungsmethode. Den Wirkungsmechanismus fassen die Verff. in dem Sinne auf, daß bei Immunisierung mit menschlichem Blutserum, wie überhaupt mit Eiweißkörpern außer Präzipitinen auch Ambozeptoren entstehen, nach deren Verankerung die Eiweißkörper ebenso wie die ambozeptor-beladenen Zellen imstande sind, Komplemente zu binden.

*Die biologische Reaktion für die spezifische Diagnose des Blutes bei Vergiftungen;* von F. Ponzio<sup>3</sup>. Das Blut von Hunden, die mit den verschiedensten Substanzen (Alkalien, Säuren, Sublimat, Morphin, Jodkalium, Bromkalium, Alkohol, Blei, Leuchtgas, Cyankalium, chlorsaurem Kalium, Nitrobenzol, Antipyrin, Abrin, Ricin, Salizylsäure, ätherischem Öl von Filix Mas, Phosphor, Strychnin, Kurare) vergiftet waren, gaben trotzdem die Präzipitinreaktion mit dem entsprechenden Immunserum in normaler Weise.

1. Deutsch. med. Wchschr. 1905, 1673. 2. Berl. klin. Wchschr. 1905, Nr. 44. 3. Gazz. med. sicil. 23; d. Biochem. Centralbl. 1905, 548.



*Zur Untersuchung menschlicher Samenflecke für gerichtliche Zwecke* verfährt man nach Wederhake<sup>1</sup> am besten folgendermaßen: Der verdächtige Fleck wird mit Wasser oder physiologischer Kochsalzlösung abgelöst, die Flüssigkeit zentrifugiert und vom Bodensatz bis auf 1 ccm getrennt. Zu dem Bodensatz fügt man 1 Tropfen Jodtinktur und 1 ccm Crocein-Scharlachlösung (Crocein-Scharlach 7 B von Kalle & Co. in Biebrich, gelöst in soviel 70 %igem Alkohol, daß eine übersättigte Lösung entsteht), schüttelt gut durch, zentrifugiert unter Zusatz von Wasser nochmals und mikroskopiert. Die Köpfe der Spermatozoen erweisen sich als tief rot gefärbt.

*Über eine neue mikrochemische Reaktion des Spermas*; von Attilio Cevidalli<sup>2</sup>. Vor einiger Zeit hat Barberio vorgeschlagen, zum Nachweise des menschlichen Spermas die Pikrinsäure zu benutzen. Man bringt auf einen Objektträger einen Tropfen Sperma oder einer wässrigen Lösung des Spermas und fügt etwa halb soviel einer wässrigen gesättigten Pikrinsäurelösung hinzu. Es erfolgt sogleich eine Trübung, die in einigen Minuten ihren Höhepunkt erreicht hat. Unter dem Mikroskope bemerkt man lebhaft gelbe Kristalle. Sie sind länger als breit, nadelförmig, mit rhombischem Umriss. Ihre Länge schwankt zwischen 5 und 20  $\mu$ . Bisweilen sehen diese Kristalle wie ovale Körperchen aus; sie sind mehr oder minder länglich oder scheibenförmig. Mitunter sind sie gekreuzt, seltener in Sternchen angeordnet. Dem Anfänger macht es manchmal Schwierigkeiten, diese Kristalle von denen der Pikrinsäure zu unterscheiden. Man kann die Bildung von Pikrinsäurekristallen vermeiden, wenn man die Pikrinsäure in Glycerin löst. Man löst in der Wärme soviel Pikrinsäure in Glycerin auf, daß nach dem Erkalten sich einige Kristalle bilden. Die Lösung dekantiert man und versetzt sie mit etwas absolutem Alkohol. Die Menge darf nicht viel größer sein, als nötig ist, um die Pikrinsäure in Lösung zu halten. Man muß sorgsam und wiederholt schütteln, um eine vollkommene Mischung des Alkohols mit dem Glycerin zu erhalten. Die Reaktion tritt nur mit menschlichem Sperma ein. Nach erfolgter Reaktion mit Pikrinsäure entstehen nach dem Hinzufügen von Jodjodkaliumlösung sofort die Kristalle nach Florence. Angetrocknetes Sperma muß in möglichst wenig Flüssigkeit gelöst werden. Die Substanz, welche die Reaktion mit Pikrinsäure gibt, ist wahrscheinlich Protamin.

1. Dtsch. med. Wchschr. 1905, 997.  
1905, 81, 27.

2. Viertelj. f. gerichtl. Med.

## Literatur.

### a. Zeitschriften.

- |  |  |
|--|--|
| 1. Aerztlicher Centralanzeiger.                                      | 29. Bolettino farmaceutico (Rom).                                |
| 2. Aerztlicher Praktiker.  | 30. Botanisches Centralblatt.                                    |
| 3. Aerztliches Vereinsblatt.   | 31. Botanische Zeitung.  |
| 4. Alumni-Report, Philadelphia College of Pharmacia.                 | 32. British and Colonial Druggist.                               |
| 5. American Chemical Journal.  | 33. British Medical Journal.                                     |
| 6. American Druggist and pharmaceutical Record.                      | 34. Bulletin commercial de la Pharmacie centrale de France.      |
| 7. American Journal of Pharmacy.                                     | 35. Bulletin de la société chimique de Paris.                    |
| 8. The Analyst.  | 36. Bulletin de Pharmacie du Sud-Est (Montpellier).              |
| 9. Annales de Pharmacie (Louvain).                                   | 37. Bulletin de la société royale de Pharmacie. Bruxelles.       |
| 10. Annalen der Physik und Chemie (Wiedemann).                       | 38. Bulletin of Pharmacy.  |
| 11. Annalen der Chemie (Liebig).                                     | 39. Canadian pharmaceutical Journal.                             |
| 12. Annali di farmacoterapia e chimica.                              | 40. Centralblatt für Bakteriologie u. Parasitenkunde.            |
| 13. Annales de chimie et de physique.                                | 41. Centralblatt f. d. medicinischen Wissenschaften.             |
| 14. Apothekerzeitung mit Repertorium der Pharmacie.                  | 42. Centralhalle, pharmaceutische.                               |
| 15. Apothekerzeitung, süddeutsche.                                   | 43. Chemical News.   |
| 16. Arbeiten des Kaiserl. Gesundheitsamtes.                          | 44. Chemiker-Zeitung.  |
| 17. Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie.          | 45. Chemiker und Drogist.  |
| 18. Archiv der Pharmacie.  | 46. Chemische Zeitschrift.                                       |
| 19. Archiv für Hygiene.  | 47. Chemisches Centralblatt.                                     |
| 20. Archiv for Pharmaci og teknisk Chemi med deres Grundvidenskaber. | 48. Die Chemische Industrie.                                     |
| 21. Archives de Pharmacie.   | 49. Chemische Revue der Fett- und Harzindustrie.                 |
| 22. Australasian Journal of Pharmacy.                                | 50. Chemist and Druggist.  |
| 23. Berichte der deutschen botanischen Gesellschaft.                 | 51. Comptes rendus.  |
| 24. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.                  | 52. Czasopismo towarzystwa apté Karck.                           |
| 25. Berichte der deutschen pharmac. Gesellschaft.                    | 53. Deutsch-Amerik. Apoth.-Zeitung.                              |
| 26. Berichte über Land- und Forstwissenschaft in Deutsch-Ostafrika.  | 54. Deutsche botan. Monatsschrift.                               |
| 27. Berliner klinische Wochenschrift.                                | 55. Deutsche Chemiker-Zeitung.                                   |
| 28. Bolettino chimico-farmaceutico (Milano).                         | 56. Deutsche Medicinal-Zeitung.                                  |
|  | 57. Deutsche Medicinische Wochenschrift.                         |
|  | 58. Deutsche Vierteljahrsschrift für öffentl. Gesundheitspflege. |
|  | 59. Diarco medica farmaceutico.                                  |
|  | 60. Dinglers Polytechn. Journal.                                 |

61. Druggists Bulletin.
62. Druggists Circular.
63. La Farmacia.
64. Farmaceutik Revy.
65. Farmacien.
66. Farmaceutisk Tidskrift.
67. Farmacista Italiano.
68. Flora.
69. Fortschritte der Medicin.
70. Friedreich's Blätter f. gerichtl. Medicin.
71. Gazzetta di Farmacia.
72. Gazzetta chimica Italiana.
73. Giornale di Farmacia e di Chimica.
74. Gyógyász (Budapest).
75. Hygienische Rundschau.
76. Jahrbücher für wissenschaftliche Botanik.
77. Industrieblätter.
78. Journal de Pharmacia (Lissabon).
79. Journal der Pharmacie v. Elsass-Lothringen.
80. Journal de Pharmacie d'Anvers.
81. Journal de Pharmacie et de Chimie.
82. Journal de Pharmakologie.
83. Journal für practische Chemie.
84. Journal of the Society of chemical Industry.
85. Medicinisch-Chirurg. Rundschau.
86. Medicinische Neuigkeiten.
87. Milchzeitung.
88. Mitteilungen aus den Kgl. techn. Versuchsanstalten.
89. Molkereizeitung.
90. Monatshefte für Chemie.
91. Monatshefte für praktische Dermatologie.
92. Monementa farmaceutico (Rom).
93. Moniteur de la Pharmacie belge.
94. Moniteur scientifique.
95. Moniteur petit de la Pharmacie (Paris).
96. Monthly Magazine of Pharmacy.
97. Münchener medic. Wochenschrift.
98. National Druggist (St. Louis).
99. Naturwissenschaftl. Rundschau.
100. Nederl. Tijdschrift voor Pharmacie, Chemie en Toxikologie.
101. New Idea (Detroit).
102. Notizblatt des Königl. bot. Gartens u. Museums Berlin.
103. Nouveaux remèdes (Paris).
104. Ny Pharmac. Tidning Kopenhagen.
105. Oesterr. Chemiker-Zeitung.
106. L'Orosi.
107. Pacific Record.
108. Pharmaceutic. Era.
109. Pharmaceutical Journal and Transactions.
110. Pharmaceutical Record.
111. Pharmaceutical Review.
112. Pharmaceutiskt Notisblad (Helsingfors).
113. Pharmaceutisches Journal.
114. Pharmac. Weekblad.
115. Pharmaceutische Post.
116. Pharmaceutische Wochenschrift.
117. Pharmaceutische Zeitschrift für Russland.
118. Pharmaceutische Zeitung.
119. Polytechnisches Notizblatt.
120. Proceedings of the American Pharmaceutical association.
121. Proceedings of the chemical Society (London).
122. Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
123. Répertoire de Pharmacie.
124. Revue internationale des falsifications.
125. Revue Medico-thérapeutique.
126. Revue thérapeutique médico-chirurg.
127. Rundschau f. die Interessen der Pharmacie.
128. Schweizer. Wochenschrift für Chemie und Pharmacie.
129. Le Stazioni sperimentale agrarie italiane.
130. Süddeutsche Apothekerzeitung.
131. Svensk Apotekstidning Stockholm.
132. Therapeutische Monatshefte.
133. Tidskrift for Apothekervæsen Christiania.
134. Tropenpflanzer.
135. L'Union pharmaceutique.
136. Veröffentl. des Kaiserl. Gesundheitsamtes.
137. Vierteljahresschrift für gerichtl. Medicin.
138. Vierteljahresschrift für praktische Pharmacie.
139. Weekblad voor Pharmacie.
140. Western Druggist (Chicago).
141. Wiadomosci farmaceutyczne (Warschau).
142. Wiener medicinische Blätter.
143. Wiener Med. Wochenschrift.
144. Wochenschrift für Brauerei.
145. Zeitschrift des Allgem. Oesterr. Apotheker-Vereins.
146. Zeitschrift für angew. Chemie.
147. Zeitschr. f. angew. Mikroskopie (Weimar).
148. Zeitschrift f. analytische Chemie

- |  |   |
|--|---|
| 149. Zeitschrift für anorgan. Chemie.                  | 156. Zeitschrift für physikalische Chemie.                            |
| 150. Zeitschr. f. Elektrochemie.                       | 157. Zeitschrift für physiologische Chemie.                           |
| 151. Zeitschrift f. Hygiene und Infektionskrankheiten. | 158. Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie.                   |
| 152. Zeitschr. f. Hygiene.                             | 159. Zeitschrift für die Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel. |
| 153. Zeitschr. f. Kohlensäureindustrie.                |   |
| 154. Zeitschr. f. Naturwissenschaften.                 |   |
| 155. Zeitschrift für öffentliche Chemie.               |   |

## b. Einzelwerke.

(Wichtige Neuheiten auf dem Gebiete der pharmazeutischen Wissenschaften.)

Abegg, Prof. Dr. R. *Handbuch der anorganischen Chemie*. Zweiter Band, II. Abt. Leipzig 1905, Verlag von S. Hirzel.

Adam, Dr. Georg. *Der gegenwärtige Stand der Abwässerfrage*. Braunschweig 1905, Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn.

Ahrens, F. B. *Einführung in die praktische Chemie*. (2 Teile in 1 Band.) Unorganischer und organischer Teil. Stuttgart, Verlag von Ernst Heinrich Moritz. Preis 2 M.

*Arbeiten aus den hygienisch-chemischen Untersuchungsstellen*. Zusammenge stellt in der Medizinal-Abteilung des Königl. Preussischen Ministeriums. I. Teil. Berlin 1905, Verlag von Aug. Hirschwald. Preis 2,40 M.

Arends, Apotheker G. *Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten* einschließlich der neuen Drogen, Organ- und Serumppräparate und Vorschriften zu ihren Ersatzmitteln nebst Erklärung der gebräuchlichsten medizinischen Kunstaussdrücke. Berlin 1905, Verlag von Julius Springer. Preis 6 M.

Arends, G. *Pharmazeutischer Kalender 1906*. 2 Teile. 85. Jahrgang. Berlin 1906, Verlag von Julius Springer. Preis 8 M.

Arnold, Prof. Dr. Carl. *Anleitung zur qualitativen Analyse anorganischer und organischer Stoffe, sowie zur toxi kologisch- und medizinisch-chemischen Analyse*, nebst einer kurzen Einführung in präparative Arbeiten und in die Gewichts- und Maßanalyse, namentlich zum Gebrauch für Mediziner und Pharmazeuten. Hannover und Berlin W., Verlag von Meyer (Gustav Prior). Preis 7 M.

Aschan, Ossian. *Chemie der alicyclischen Verbindungen*. Braunschweig 1905, Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn. Preis geb. 42 M.

Bauer, Emil. *Abriß der mykologischen Analyse und bakteriologischen Technik* mit besonderer Berücksichtigung der Spiritusindustrie als Anhang zu den gärungstechnischen Untersuchungsmethoden. Braunschweig 1905, Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn.

Bedall, Dr. Carl. *Vorschriften zur gleichheitlichen Herstellung pharmazeutischer Zubereitungen*. Bearbeitet im Auftrage der Apotheker Münchens. Nachtrag zur III. Auflge. München 1905, Verlag von J. Grubert. Preis 50 Pf.

Beyer, Dr. J. L. *Die Technik des Heftpflasterverbandes*. Leipzig, Dieterichsche Verlagsbuchhandlung.

Biltz, Heinrich. *Experimentelle Einführung in die anorganische Chemie*. 2. Aufl. Leipzig 1905, Verlag von Veit & Co.

Blücher, H. *Auskunftsbuch für die chemische Industrie*. IV. Jahrgang. Wittenberg 1905, Verlag von G. Ziemssen.

Bocquillon-Limousin. *Formulaire des médicaments nouveaux pour 1905* mit einer Einführung von H. Huchard. Paris 1905, Librairie J.-B. Baillière et fils. Preis 2,40 M.

Böhmer, C. *Anleitung zur Untersuchung landwirtschaftlich wichtiger Stoffe*. Berlin, Verlag von Paul Parey. Preis 3,50 M.

Bräuer, P. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. Leipzig, Verlag von B. G. Teubner.

Braun, Dr. E. *Reichsgesetz betr. den Verkehr mit Wein, weinhaltigen und weinähnlichen Getränken vom 24. Mai 1901* nebst den Vorschriften für die chemische Untersuchung des Weins, sowie den sonstigen deutschen und den preussischen Ausführungsbestimmungen. Berlin 1905, Carl Heymanns Verlag. Preis 2 M.

Brown, J. *Flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel*. Materialien über die chemischen Eigenschaften des verflüssigten Ammoniakgases. Berlin 1905, Verlag von Julius Springer. Preis 6 M.

Classen, Dr. H. und Bartz, Dr. W. *Die Zuckerfabrikation*. Leipzig und Berlin 1905, Verlag von B. G. Teubner.

Crinon, C. *Revue des médicaments nouveaux et de quelques médications nouvelles*. Chez M. Rueff et Cie, éditeurs. Paris 1905. Preis 8,60 M.

Dannemann, Dr. F. *Leitfaden für den Unterricht im chemischen Laboratorium*. III. Aufl. Hannover und Leipzig 1905, Verlag der Hahnschen Buchhandlung. Preis 1 M.

*Deutsches Nahrungsmittelbuch*. Herausgegeben vom Bunde deutscher Nahrungsmittel-Fabrikanten und -Händler (E. V.). Heidelberg, Verlag von Carl Winters Universitätsbuchhandlung. Preis geb. 7,40 M.

Eckermann, G. *Berichte über Geheimmittel, welche zur Verhütung und Beseitigung von Kesselstein dienen sollen*. Hamburg, Verlag von Boysen u. Maasch. Preis 2,80 M.

Erdmann, Prof. Dr. H. und Köthner, Dr. P. *Naturkonstanten in alphabetischer Anordnung*. Berlin 1905, Verlag von Julius Springer. Preis 6 M.

Evers, Dr. F. *Der praktische Mineralwasserfabrikant*. Zweite wesentlich vermehrte Auflage. Düsseldorf 1905, Selbstverlag.

Farbwerke von vorm. Meister, Lucius und Brünig. *Prüfungsverfahren für die pharmazeutischen Produkte*. Höchst a. M. 1905.

Fischer, Prof. Dr. E. *Anleitung zur Darstellung organischer Präparate*. 7. neu durchgesehene und vergrößerte Auflage. Braunschweig 1905, Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn.

Formánek, Inspektor J. *Die qualitative Spektralanalyse anorganischer und organischer Körper*. Zweite vermehrte Auflage. Berlin 1905, Verlag von Rudolf Mückenberger. Preis geb. 18 M.

Fränckel, Dr. M. *Kurzgefaßte Arzneimittellehre*. Repetitorium für Studierende und Ärzte. Würzburg 1906, Verlag von A. Stuber. Preis 4 M.

Fresenius, C. R. *Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse*. 6. Auflage. 2. Band. Braunschweig, Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn. Preis 18 M.

Friedheim, Prof. Dr. Carl. *Leitfaden für die quantitative chemische Analyse* unter Mitberücksichtigung von Maßanalyse, Gasanalyse und Elektrolyse. 6. gänzlich umgearbeitete Auflage von C. F. Rammelsberga. *Leitfaden für die quantitative Analyse*. Berlin S. W. 1905, Carl Habelsche Verlagsbuchhandlung.

*Frommes Pharmazeutischer Kalender* für das Jahr 1906. 43. Jahrgang. Redigiert von Anton Licha. Wien, Verlag von Carl Fromme. Preis 3,20 M.

Gattermann, Prof. Dr. L. *Die Praxis des organischen Chemikers*. 7. Aufl. Leipzig, Verlag von Veit & Co.

Gilg, Prof. Dr. E. *Lehrbuch der Pharmakognosie*. Berlin 1905, Verlag von Julius Springer. Preis 7 M.

*Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie.* 7. gänzlich umgearbeitete Auflage. Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen, herausgegeben von Prof. Dr. A. Hilger und Prof. Dr. C. Friedheim. Heidelberg 1905, Verlag von Carl Winter. Lieferung 1. Preis 1,80 M.

Goupil, P., und Broquin, L. *Guide pratique pour l'essai des médicaments chirurgiques.* Paris 1905, Librairie J. Baillière et fils, 19, rue Haute-feuille. Preis 4,80.

Große, Prof. Dr. W. *Ionen und Elektronen.* Eine kurze Darstellung der Entwicklung und Begründung neuer Anschauungen, insbesondere der Ionentheorie. Leipzig 1905, Quandt & Haendel. Preis 2,25 M.

Guareschi, Icilio. *Vanoccio Biringucci et la chimica tecnica.* Storia della Chimica IV. Torino 1904.

Gutbier, A., und Birkenbach, L. *Praktische Anleitung zur Maßanalyse.* Erlangen, Verlag von Max Mencke.

von Guttenberg, Ritter H. *Beiträge zur physiologischen Anatomie der Pilegallen.* Leipzig, Verlag von Wilhelm Engelmann. Preis geh. 2,60 M.

Häbller, Ivan. *Apotekskarta öfver Sverige.* Bjuckholm 1905, Generalstabens Litografiska Anstalt. Preis 5 Kronen.

Hasterlik, Dr. Alfred. *Die praktische Lebensmittelkontrolle.* Leitfaden für die Nahrungs- und Genußmittelpolizei und für das Lebensmittelgewerbe. Verlag von Eugen Ulmer in Stuttgart. Preis 8,50 M.

*Heftenberger Annalen 1904.* Band XVII. Im Auftrage der Chemischen Fabrik A.-G. vorm. Eugen Dieterich herausgegeben von Dr. Karl Dieterich. Berlin 1905, Verlag von Julius Springer.

Heusler, Dr. H. *Chemische Technologie.* Leipzig 1905, Verlag von B. G. Teubner. Preis 8 M.

Heyl, Prof. Dr. G. *Erklärung der technischen Prüfungsmethoden des Deutschen Arzneibuches IV.* 2. Auflage. Berlin 1905, Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins. Preis 60 Pf.

von Höhnel, Prof. Dr. Ritter Franz. *Die Mikroskopie der technisch verwendeten Faserstoffe.* Ein Lehr- und Handbuch der mikroskopischen Untersuchung der Faserstoffe, Gewebe und Papiere. 2. Auflage. Wien und Leipzig 1905, A. Hartlebens Verlag. Preis geb. 7,50 M.

Hoffmann, Dr. Curt. *Wasserversorgung der Städte.* Berlin 1905, Medizinischer Verlag (G. m. b. H.).

Holde, Prof. Dr. O. *Untersuchung der Mineralöle und Fette sowie der ihnen verwandten Stoffe* mit besonderer Berücksichtigung der Schmiermittel. 2. Auflage. Berlin 1905, Verlag von Julius Springer. Preis 10 M.

Holleman, Prof. A. F. *Lehrbuch der Chemie.* Organischer Teil. 4. verbesserte Auflage. Leipzig, Verlag von Veit & Co. Preis geb. 10 M.

Hueppe, Prof. Dr. F. *Untersuchungen über Kakao,* mit besonderer Berücksichtigung der holländischen Aufschließungsmethode und mit Vorschlägen zur gesetzlichen Regelung in Deutschland und Österreich. Berlin 1905, Verlag von Aug. Hirschwald.

Humphrey, John. *Materia medica of vegetable and animal origin with notes on the properties, uses and constituents of crude drugs.* With an introduction by E. M. Holmes. London E. C. 1905, Verlag von Henry Kimpton. Preis 5 M.

*Jahrbuch des Vereins der Spiritus-Fabrikanten in Deutschland und des Vereins der Stärke-Interessenten in Deutschland.* Fünfter Jahrgang 1905. Für die Schriftleitung verantwortlich Dr. G. Heinzelmann. Berlin 1905, Verlagsbuchhandlung Paul Parey.

Joseph von Österreich, Königl. Hoheit Erzherzog etc. *Atlas der Heilpflanzen.* Bildlich dargestellt von Ihrer Kaiserl. Hoheit Margarete Clementine von Thurn und Taxis, Erzherzogin von Österreich. Sämtliche in Praelat Kneipps Schriften vorkommende Heilpflanzen. Verlag von W. Wunderlings Hofbuchhandlung in Regensburg.

Jüptner, H. v. *Lehrbuch der physikalischen Chemie.* II. Teil. Wien, Verlag von Franz Deuticke. Preis 4,50 M.

Kausch, Dr. Oscar. *Die Herstellung, Verwendung und Aufbewahrung von Müssiger Luft*. Unter besonderer Berücksichtigung der Patentliteratur zusammengestellt. Zweite Auflage. Weimar 1905, Verlag von Carl Steinert.

Kobert, Prof. Dr. R. *Über Giftfische und Fischgifte*. Stuttgart 1905, Verlag von Ferdinand Enke. Preis 1 M.

Koller, Dr. Theod. *Handbuch der Spezialitäten-Industrie*. Anweisungen zur Darstellung von Spezialitäten in kleineren gewerblichen und größeren fabrikmäßigen Betrieben für Techniker, Gewerbetreibende und Fabrikanten. Wien und Leipzig, A. Hartlebens Verlag. Preis 6,80 M.

Konya, Dr. Karl. *Praktische Anleitung zur Untersuchung des Harns*. Wien 1906, Verlag von Urban & Schwarzenberg. Preis 2 M.

Kraeger, J. *Chemische Analyse und chemische Warenprüfungen*. Wien, Verlag von A. Pichlers Witwe & Sohn.

Krafft, Dr. F. *Kurzes Lehrbuch der Chemie*. Organische Chemie. 5. vermehrte und verbesserte Auflage. Leipzig und Wien 1905, Verlag von Franz Deuticke. Preis 15 M.

Kraft, E. *Winke für die Ausführung chemisch bakteriologischer Arbeiten auf dem Gebiete der Harn-, Sputum-, Fäces- u. s. w. Untersuchungen*. Berlin, Selbstverlag des Deutschen Apothekervereins. Preis 1 M.

Krische, Paul. *Die Untersuchung und Begutachtung von Düngemitteln, Futtermitteln, Saatwaren und Bodenproben nach den offiziellen Methoden des Vorstandes landwirtschaftlicher Versuchstationen im Deutschen Reich*. Berlin, Verlag von Paul Parey. Preis geb. 9 M.

Küster, Prof. Dr. F. W. *Logarithmische Rechentafel für Chemiker*. 5. verbesserte Auflage. Leipzig 1905, Verlag von Veit & Co.

Kunze, O. *Begutachtung von Acetylgasanlagen*. Wien, Verlag von Fr. Deuticke. Preis 3 M.

Landolt-Börnstein. *Physikalisch-chemische Tabellen*. Herausgegeben von Dr. Richard Börnstein und Prof. Dr. Wilh. Meyerhoffer. 3. umgearbeitete und vermehrte Auflage. Berlin 1905, Verlag von Julius Springer.

Leffmann, H. *Analysis of milk and milk products*. 3. ed. Philadelphia, P. Blackistons Son & Co. Preis 1,25 Doll.

Leffmann, Henry, und Beam, William. *Select. Methods in Food Analysis*. Zweite verbesserte und erweiterte Auflage. Philadelphia, P. Blackistons Son & Co. 1012 Walnut Street, 1905.

Lenoble, S. *Anleitung zur raschen Prüfung wichtiger Lebens- und Genußmittel*, zum Gebrauche für Sanitäts- und Marktorgane. Wien und Leipzig, A. Hartlebens Verlag. Preis 1,85 M.

Leuken, Apotheker C. *Die Apotheken-Gesetzgebung*. Leitfaden zur Vorbereitung auf die pharmazeutischen Prüfungen. Berlin 1905, Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

Lewkowitsch, Dr. J. *Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Waxes*. In zwei Bänden. Braunschweig 1905, Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn. Preis 32 M.

Liebreich, O. *Zur Frage der Borwirkungen*. Berlin, Verlag von Aug. Hirschwald. Preis 4 M.

Liebreich, Oscar. *Beziehungen der pharmakodynamischen Therapie zu anderen Wissenschaften im 19. Jahrhundert*. Berlin 1905, Verlag von August Hirschwald. Preis 1 M.

Lindner, P. *Mikroskopische Betriebskontrolle in den Gärungsgewerben* mit einer Einführung in die technische Biologie, Hefenreinkultur und Infektionslehre. 4. Aufl. Berlin, Verlag von P. Parey.

Lockemann, Dr. Georg. *Die Entwicklung und der gegenwärtige Stand der Atomtheorie*. Heidelberg 1905, Carl Winters Buchhandlung. Preis 1 M.

Lüders, Dr. Richard. *Die neueren Arzneimittel und ihre Anwendung*. Unter Mitwirkung von Dr. med. W. Thom in Düsseldorf. Mit zahlreichen Rezepten, praktischen Anleitungen und Illustrationen im Text

unter besonderer Berücksichtigung der in- und ausländischen Literatur. Leipzig 1906, Verlag von Benno Koenegs.

Luhmann, Dr. E. *Die Industrie der alkoholfreien Getränke*. A. Hartlebens Chemisch-technische Bibliothek. Bd. 285. Wien und Leipzig, A. Hartlebens Verlag. Preis geb. 6,80 M.

Lunge, Prof. Dr. Georg. *Chemisch-technische Untersuchungsmethoden*. Unter Benutzung der früheren von Dr. Friedrich Böckmann bearbeiteten Auflagen und unter Mitwirkung zahlreicher Gelehrten. Dritter Band. Fünfte, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage. Berlin 1906, Verlag von Julius Springer.

Lynch, R. *Mikroskopische Untersuchung der Fäces*. Leipzig, Verlag von G. Thieme. Preis 1,20 M.

Mansfeld, Dr. M. *Die Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, sowie einiger Gebrauchsgegenstände*. Leitfaden für den Unterricht und Hilfsbuch für die Ausübung der Nahrungsmittelkontrolle im Laboratorium. II. Aufl. Leipzig und Wien 1905. Verlag von Franz Deuticke. Preis 4 M.

Maramaldi, L. *Nuovi medicamenti e nuovi metodi di cura*. Mailand, Verlag von P. Carrara.

Margosches, Dr. B. M. *Der Tetrachlorkohlenstoff*, unter besonderer Berücksichtigung seiner Verwendung als Lösungs- bzw. Extraktionsmittel in der Industrie der Fette und verwandter Gebiete. Stuttgart 1905, Verlag von Ferd. Enke.

Markuse, Dr. Julian. *Der Kephir, seine Bereitung und seine Stellung in der Ernährungstherapie*. Bern 1904, Verlag von Paul Henberger.

Marpmann, Georg. *Die Nahrungs- und Genußmittel*. I. Band. Abt. 1: *Milch und Molkeerzeugnisse*. Leipzig 1905, Verlag von Paltur & Cie. Heft 1. Preis 1,50 M.

Medicus, Prof. Dr. L. *Kurze Anleitung zur qualitativen Analyse*. Zwölfte und dreizehnte vermehrte und verbesserte Auflage. Tübingen 1905, Verlag der H. Lauppischen Buchhandlung. Preis 2,80 M.

Melichar, Dr. L. *Arzneizubereitungen und pharmazeutische Spezialitäten*, mit einem Verzeichnisse der in Österreich verbotenen Arzneizubereitungen, kosmetischen und sonstigen Zubereitungen. Leipzig und Wien 1905, Verlag von Franz Deuticke. Preis 2 M.

Merck, E. *Prüfung der chemischen Reagentien*. Darmstadt 1905. Preis 2,50 M.

Messner, Tierarzt Hans. *Taschenbuch für die Lebensmittelkontrollorgane der Gemeinden*. Leitfaden für die Praxis mit den einschlägigen Gesetzen und Verordnungen. Wien und Leipzig 1905, Verlag von Wilh. Braumüller. Preis 3 M.

v. Meyer, Prof. Dr. E. *Geschichte der Chemie von den ältesten Zeiten bis zur Gegenwart*. Zugleich Einführung in das Studium der Chemie. 8. verbesserte und vermehrte Auflage. Leipzig 1905, Verlag von Veit & Co.

Meyer, Prof. Dr. B. *Jahrbuch der Chemie*. Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie. XIV. Jahrgang. Braunschweig 1905, Druck und Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn.

Meyer, R. J. *Bibliographie der seltenen Erden: Ceriterden, Yttererden und Thorium*. Hamburg und Leipzig 1905, Verlag von Leopold Voss.

Mindes, Mag. pharm. J. *Der Rezeptar*. Ein Leitfaden zum Selbstunterricht für Aspiranten der Pharmazie und selbstdispensierende Ärzte. Leipzig und Wien, Verlag von Franz Deuticke. Preis 8,50 M.

Möller, Prof. Dr. J. *Mikroskopie der Nahrungs- und Genußmittel aus dem Pflanzenreiche*. Zweite, gänzlich umgearbeitete und unter Mitwirkung von A. L. Winton vermehrte Auflage. Berlin 1905, Verlag von Julius Springer. Preis 18 M.

Moreau, Prof. G., et Levi, Prof. L. *Traité complet de la fabrication des bières*. Paris 1905, Verlag von Ch. Béranger.

Neimann, Dr. Wilhelm. *Grundriß der Chemie*. Für Studierende. Berlin 1905, Verlag von Aug. Hirschwald.



*Österreichische Jahreshefte für Pharmazie und verwandte Wissenschaften.* Herausgegeben vom Direktorium des Allgemeinen Österr. Apoth.-Vereins. Heft V. Jahrgang 1904. Wien, Selbstverlag des Vereins. Preis 3 Kr.

v. Papius, Freiherr Karl. *Das Radium und die radioaktiven Stoffe.* Berlin 1905, Verlag von Gustav Schmidt. Preis 2 M.

Parow, Dr. E. *Der Stärkezucker und seine Bedeutung für die Nahrungsmittel-Industrie.* Institut für Gärungsgewerbe. Berlin 1905.

Parnicke, B. *Die maschinellen Hilfsmittel der chemischen Technik.* III. Auflage. Leipzig, Verlag von M. Heinsius Nachf. Preis 14 M.

Paschkis, Dr. Heinrich. *Kosmetik für Ärzte.* III. umgearbeitete und vermehrte Auflage. Wien 1905, Alfred Hölder, I. Rotenturmstr. 18. Preis 6,80 M.

Pietschmann. *Die gebräuchlichen Reagentien und zusammengesetzten Farbstoffe für medizinische Chemie und Mikroskopie.* Wien und Leipzig, Verlag von Wilhelm Braumüller.

Probst, Dr. E. *Analyse chimique minérale qualitative et quantitative.* Choix des méthodes. Librairie polytechnique. Paris et Liège 1905, Ch. Béranger.

Raab, Apotheker Hugo. *Die Apothekenfrage im Deutschen Reiche.* Kritische Studien über das Wesen der Apothekenfrage und Vorschläge zum Entwurfe einer Apothekenreform. München 1904, Verlagsanstalt vorm. G. J. Manz, München-Regensburg. Preis 1 M.

Ramsay, Sir William. *Moderne Chemie.* I. Teil. Theoretische Chemie. Ins Deutsche übertragen von Dr. Max Huth. Halle a. S. 1905, Druck und Verlag von Wilhelm Knapp. Preis 2 M.

*Realencyclopädie der gesamten Pharmazie.* Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrten, herausgegeben von Prof. Dr. J. Moeller und Prof. Dr. H. Thoms. Berlin, Verlag von Urban & Schwarzenberg. Band IV u. V. Preis je 18 M.

v. Richter, V. *Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder Organische Chemie.* II. Band: Carbocyclische und heterocyclische Verbindungen. 10. Aufl. Neu bearbeitet von Prof. Dr. R. Anschütz und Prof. Dr. G. Schroeter. Bonn, Verlag von Friedr. Cohen. Preis geb. 18 M.

Richter, M. M. *Lexikon der Kohlenstoff-Verbindungen.* Supplement-Band III, umfassend die Literaturjahre 1903 und 1904. Hamburg und Leipzig 1905, Verlag von Leopold Voss. Preis 18,60 M.

Riedel, J. D. *Berichte über ausgewählte Arbeiten aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der chemischen Fabriken von J. D. Riedel* in Berlin und Grünau. Berlin 1905.

Riedel, J. D. *Mentor für die Zusammensetzung, Eigenschaften und Anwendung neuerer Arzneimittel, Spezialitäten und wichtiger technischer Produkte.* 49. Aufl. Chemische Fabriken und Drogengroßhandlung, Berlin 1905.

Ritsema, Dr. J. C., Sack, Dr. J., und Greshoff, Dr. M. *Index phytochemicus.* Systematische Übersicht aller Pflanzenkörper nach dem Kohlenstoffgehalt geordnet. Amsterdam 1905, Buchhandlung von J. H. de Bussy.

Röder, Philipp. *Neue Arzneimittel.* Ihre Indikation und Dosierung. Wien.

Roth, W. *Jahresbericht über die Leistungen und Fortschritte auf dem Gebiete des Militär-sanitätswesens.* XXIX. Jahrgang. Berlin 1904, Verlag von E. S. Mittler & Sohn. Preis 4,50 M.

Roth, W. *Jahresbericht über die Leistungen und Fortschritte auf dem Gebiete des Militär-sanitätswesens.* XXX. Jahrgang. Berlin 1905, Verlag von E. S. Mittler & Sohn. Preis 5 M.

Rüdorff, Dr. Fr. *Anleitung zur chemischen Analyse.* Nebst einem Anhang: Quantitative Übungen. Berlin 1905, Verlag von H. W. Müller.

Schreib, H. *Die Fabrikation der Soda nach dem Ammoniakverfahren.* Berlin 1905, Verlag von Julius Springer.

*Schweizerischer Apothekerkalender 1906.* Redigiert von C. Krüsi. Zürich, Verlag von Th. Schröter.

Scriba, Julius. *Vorschriften zur Selbstbereitung pharmazeutischer Handverkaufs-Spezialitäten.* Sobernheim 1905, Druck und Verlag von Fr. Melsbach.

Semmler, Prof. Dr. F. W. *Die ätherischen Öle.* Nach ihren chemischen Bestandteilen unter Berücksichtigung der geschichtlichen Entwicklung. (In etwa 12 Lieferungen.) 1. bis 7. Lieferung. Leipzig, Verlag von Veit & Co.

Senft, Mag. pharm. Em. *Mikroskopische Untersuchung des Wassers mit Bezug auf die in Abwässern und Schmutzwässern vorkommenden Mikroorganismen und Verunreinigungen.* Wien 1905, Verlag von Josef Safár. Preis 9,60 M.

*Spezialitäten-Taxe für Apotheker.* Herausgegeben vom Verein der Apotheker Münchens. II. Ausgabe. München 1905, Verlag von J. Grubert. Preis 8 M.

Storch, K. *Chemische Untersuchungen auf dem Gebiete der Veterinärmedizin, Hygiene und Sanitätspolizei.* Wien, Verlag von Wilh. Braumüller.

Takayama, Dr. M. *Beiträge zur Toxikologie und gerichtlichen Medizin.* Nebst einem Vorworte von Prof. Dr. R. Kobert. Stuttgart 1905, Verlag von Ferd. Enke.

Thoms, Prof. Dr. H., und Gilg, Prof. Dr. E. *Schule der Pharmasie.* Bd. V. *Warenkunde.* Dritte völlig umgearbeitete und verbesserte Auflage. Berlin 1905, Verlag von Julius Springer. Preis 8 M.

Thoms, Prof. Dr. H. *Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.* 2. Band. Verlag von Julius Springer. Preis 7 M.

Tollens, Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. B. *Einfache Versuche für den Unterricht in der Chemie.* 8. durchgesehene und vermehrte Auflage. Berlin 1905, Verlag von P. Parey.

Travers, Prof. Dr. M. W. *Experimentelle Untersuchung von Gasen.* Mit einem Vorwort von Sir William Ramsay, deutsch von Privatdozent Dr. Tadeusz Estreicher. Nach der englischen Auflage vom Verfasser unter Mitwirkung des Übersetzers neu bearbeitet und erweitert. Braunschweig 1905, Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn.

Vandervelde, A. J. J. *Répertoire des travaux publiés sur la composition, l'analyse et les falsifications des denrées alimentaires pendant l'année 1904* unter Mitwirkung von Dr. M. Henseval. Bruxelles 1905, Typographie et Lithographie A. Lesigne, rue de la Charité 27.

Wehrenfennig, E. *Über die Untersuchung und das Weichmachen des Kesselsteinswassers.* 2. Aufl. Wiesbaden 1905, C. W. Kreidels Verlag.

Weinland, Dr. R. *Anleitung zur Maßanalyse und zu den maßanalytischen Bestimmungen des Deutschen Arzneibuches IV.* Für das chemisch-pharmazeutische Praktikum im chemischen Institut der Universität Tübingen verfaßt. Als Manuskript gedruckt. Tübingen 1905.

Wieler, A. *Einwirkung der schwefligen Säure auf die Pflanzen.* Berlin, Verlag von Gebrüder Bornträger. Preis 12 M.

Wimmer, Dr. Ernst. *Die im Königreich Sachsen über den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen geltenden reichs- und landesrechtlichen Vorschriften.* Leipzig 1905, Roßbergsche Verlagsbuchhandlung. Preis 2,60 M.

*Year-book of pharmacy with the transactions of the british pharmaceutical conference at the 42. annual-meeting, held in Brighton, July 1905,* J. and A. Churchill 7, Great M.

Zetzsche, Nahrungsmittelchemiker Fr. *Die wichtigsten Faserstoffe der europäischen Industrie.* I. Aufl. im Selbstverlage Kötschenbroda-Dresden 1904. Preis 2,50 M. II. Auflage, Kötschenbroda und Leipzig 1905. H. F. A. Thalwitzer.

## Autoren - Register.

A.  
 Abderhalden, E. 267. 270.  
     897. 401. 457. 588  
 Ackermann 502  
   — E. 11. 607  
 Acosta, Rojas 10  
 Adam, Fr. 86  
   — P. 225. 226. 489  
 Adametz, L. 517  
 Adler, O. 282. 468  
   — R. 282. 468  
 Adorjan, J. 501  
 Adrian 318  
 Akselrod, S. 539  
 Aktiengesellschaft für  
   Anilin-Fabrikation 279.  
     281. 305. 315. 398. 406  
 Alblas-Sorber, A. C. 95  
 Albani 31  
 Alcock, F. H. 33. 79.  
     382. 427  
 Aldrich 409  
 Allemann, O. 509. 517  
 Allihn, F. 133  
 Aloy, J. 291. 358  
 Alpers 455  
   — K. 312  
 Altmann, P. 540  
 Alvarez, E. P. 196. 315. 657  
 Ammann, L. 588  
 Amrein 463  
 Andersen, A. C. 156  
 Anderson, C. 204  
 Andrés, L. E. 551  
 André, E. 92  
 Anhalt, W. 417  
 Annoni, A. 232  
 Anschütz 259  
 Anselmino, O. 301  
 Antoni, W. 404  
 Apert 462  
 Arauner, P. 417

Arnaud, F. W. F. 634  
 Arnold, C. 291. 440. 515  
   — W. 527. 533  
 Arnost, A. 515. 588  
 Arny, V. 508  
 Artas 630  
 Arztberger 99, 444  
 Aschann, O. 20  
 Aschner 108  
 Aschoff, K. 641  
 Asher, L. 472  
 Ashley, H. 172  
 Ashton 380  
 Ashworth, A. 305  
 Astre, Chr. 322. 323  
 Astruc, A. 232. 323. 324.  
     325  
 Auer & Co. 189  
 Auerbach, Fr. 251. 452  
 Aufrecht 28. 96. 249. 257.  
     276. 286. 308. 311. 396.  
     400. 428. 437. 447. 449.  
     496. 523. 548. 571. 588.  
     666

## B.

Bach, A. 408  
 Bacovesco 205. 332  
 Baer, U. S. 535  
 v. Baeyer, H. 146  
 Baier 479. 502. 595  
   — E. 598  
 Bailey, E. A. 479  
   — E. M. 85. 522. 583. 606  
 Balavoine 186  
 Baldoni, A. 463  
 Ball 242  
 Balland 82. 583. 653  
 Ballé 642  
 Bamberger 58  
 Bang, J. 268  
 Barbe, K. G. 479

Barber, K. C. 522  
   — K. G. 585. 606  
 Barbet, E. 622  
 Barbieri, G. 168. 177. 217  
 Bardas, F. 494  
 Bardin 257  
 Barger 410  
 Barillé 420  
 Barilli 359  
 Barkowski, H. 276  
 Barmwater, F. 212  
 Baroni, E. 156. 368  
 Barral, E. 564  
 Barrowcliff 85  
 Barschall, Herm. 251  
 Barsickow, M. 610  
 Bartelt, E. 575  
 Barth 655  
   — F. 415  
   — G. 607  
 Bartha, E. 324  
   — L. 129. 519. 666  
 Basch, C. 632  
   — E. E. 636  
 Basset, M. 504  
 Baubigny, H. 169. 170  
 Baud, E. 232. 233  
 Baudoin, A. 625  
 Baudran, G. 165, 382  
 Bauer, C. 249  
   — H. 199  
 Baumert, G. 526  
 Bauser 213  
   — Gr. P. 260  
 Bécamel, G. 323  
 Bechold, H. 463  
 Becker 480. 590  
 Beckmann, E. 200. 623.  
     624  
 Beckurts, H. 94. 332. 376.  
     383  
 Beger, C. 497  
 Béhal, A. 329

- Behrens, H. 434  
 v. Behring 408  
 Beiersdorf & Co. 450  
 Beille 118  
 Beitter 35  
 Bell & Co. 442  
 Bellier 558  
 — J. 494  
 Belser, J. 572  
 Bemelmans, E. C. H.  
 A. M. 531  
 Benario, J. 449  
 Bender, C. 231  
 Bendle, Th. 283  
 Benedikt, F. G. 481  
 — S. R. 200. 250  
 Beneschovsky, Ad. 614  
 Bengen, F. 476  
 Bennet 47  
 — C. T. 338. 350  
 Benrath 214  
 Benz, G. 539  
 Beraneck 408  
 Berg, A. 284  
 — W. N. 509  
 van der Berg, L. M. 229  
 Bergedolt 611  
 Bergell 640  
 — P. 76. 278  
 Bergelt, P. 570. 585  
 Bergmann, W. 83  
 Beringer 425  
 — G. B. 426  
 Bernstein, A. 399. 526  
 Bernstroem, G. 87  
 Berntrop, J. C. 662  
 Berté, E. 341. 343  
 Berthelot 180  
 Bertram 259  
 Bertrand, Gab. 246. 410.  
 601  
 Beslier 450  
 Betti, M. 136  
 Beuttner, E. 430. 443  
 Beyer, C. 439  
 Beythien, A. 480. 538.  
 575. 576. 588. 591. 593.  
 594. 599. 620. 634  
 Bialon, O. 500  
 Bibergell 385  
 — E. 279  
 Bickel 640  
 — O. 406  
 Biéatrix 128  
 Bilinski 464  
 Billard 124  
 Bilz, H. 186  
 Binz, C. 244  
 Bird 418  
 Birkenwald 419  
 Bismar 132  
 Bissegger, W. 537  
 Björnsell, O. 447  
 Blakey, W. 157  
 Bianchi, A. 230. 446  
 Blarez, Ch. 616. 662  
 Blecher, C. 139  
 Bleisch, C. 609. 611  
 Blell 274  
 Blin, H. 43  
 Bloemendal, W. H. 57  
 Blome, Walter H. 85  
 Blum 203  
 — L. 213. 476  
 Boberstone, A. 98  
 Bodmer, R. 618  
 Bodong, A. 124  
 Boehm 76  
 Boehringer, C. F. & Söhne  
 278. 330. 521  
 Boekhut, F. W. J. 535  
 Bömer, A. 633  
 Böning, K. 665  
 Bogdan, St. 219  
 Bohny, Hollinger & Co.  
 104  
 Bohrisch, P. 446  
 Boissière, A. J. 262  
 Bokorny, Th. 163. 220.  
 517  
 Bollenbuch 175  
 Bondony, Th. 84  
 Bondzynski, St. 460  
 Bonjéan, Ed. 193  
 Bonnema, A. 515  
 Bonnet, Fr. jun. 254  
 Bonnetat 600  
 Bonz & Sohn 183  
 Boorsma W. G. 590  
 Booth, J. 17  
 Bordas 600  
 Borisch, P. 594  
 Bors, L. 148  
 Bošnjaković 186  
 Bostroem 59  
 Bosworth, A. W. 483  
 Boucher, C. 608  
 Bouchon, W. 564  
 Bouma, J., u. Selhorst 520  
 de Boungne, F. 608  
 Bourcet, P. 322  
 Bourquellot 37. 39  
 — Em. 107. 597  
 Boussingault-Schaffer 509  
 Boutan 112  
 Braga, S. 564  
 Brand, J. 606. 637  
 Brat, H. 279. 280. 400  
 Braun, H. 305  
 — K. 86. 112. 644  
 v. Braun, J. 377  
 Brauns W. 146  
 Breen, A. G. 530  
 Breinl 560  
 Brière 67  
 Brill, O. 202. 205  
 Broeksmid, J. C. N. 261  
 Brown, H. 147  
 — H. T. 643  
 — J. C. 631  
 — J. F. 429  
 — W. D. 199  
 Browne, A. 176  
 — C. A. 554  
 Brückmann, J. M. 650  
 Brückner, C. 173  
 Brühner, M. 140  
 Bruhat, J. 189  
 Bruns 318. 370  
 — W. 139. 416. 423. 430  
 Bruyant 124  
 de Bruyn, L. 285  
 Buchner, G. 646. 647  
 — E. 404  
 Budde 12. 448. 513  
 — Th. 433  
 Budinoff, L. 516. 517  
 Bücheler 481  
 Büchner 505  
 Bugge 641  
 Buida 655  
 Bulnheim, G. 184  
 Bunel, L. J. 174  
 Burehard 95  
 Burgess, H. E. 139  
 Burr, A. 498. 526  
 Busch, M. 178. 680  
 Busse, W. 537. 599. 604  
 Butjagin, P. W. 562  
 Butschlis, O. 6  
 Buttenberg, P. 480. 505.  
 521. 538. 539. 544. 550.  
 553. 560. 561. 562. 565.  
 568. 576. 592. 596. 603  
 Bujard 481  
 C.  
 Caesar & Loretz 26. 27.  
 41. 44. 47. 59. 64. 76.  
 77. 80. 86. 88. 94. 99.  
 102. 104. 109. 115. 117.  
 118. 119. 419. 425  
 Camerer, W. 518  
 Candless, M. 355  
 Cao, G. 515  
 Cappenberg, H. 275  
 Carotte, H. 362

- Cariani, E. 456  
 Carlinfantini 578  
 — E. 364  
 Carlson, C. E. 429. 430  
 Carlyle, W. L. 535  
 Carnot 31  
 Carracido, José 277. 393  
 Carré, P. 244. 365  
 Casamada 194  
 Casares, J. 639  
 Casein Co. 399  
 Cash 375  
 Caspari 158  
 Castoro, N. 161  
 Catford 185  
 Cattel, W. 413  
 Causse, H. 632  
 Cavalier 630  
 Cavaroz 452  
 Cavazzani, E. 504  
 Cayaut 508  
 Celli, Vinc. 584  
 Cevidalli, A. 670  
 Chabot, G. 626  
 Chapman, D. L. 250  
 Charitschkoff 630  
 Charitschkow, K. W. 543  
 Chem. Fabrik von Heyden 161. 172. 282. 297. 307. 330. 396  
 — — Ladenburg 295  
 — — a. A. vorm. E. Schering 308. 312. 329  
 Chemische Werke Hansa 215. 216  
 Chevalier 101  
 — Aug. 111  
 Chininfabrik Buchler & Co. 371  
 Chlopin 650  
 Choay 27  
 Chodat, R. 402  
 Christensen 212  
 — E. 594  
 Christian 634  
 Christomanos 180. 181  
 Chzaszycz, T. 517  
 Cipollina 475  
 Citron, H. 467  
 Clemmensen, E. C. 281  
 Clessler, C. 417  
 Clowes 473  
 Cobet, E. 293  
 Cochran, C. B. 499  
 Coebergh 633  
 Coffignier, C. 51  
 Cohn, E. 399  
 — M. 449  
 — R. 646  
 Collins 184  
 Colmann, J. 326  
 Colombano 119  
 Colton, A. 152  
 Compagnie du Boror 561  
 Coreil, F. 589  
 Cornalba 496  
 Corradi, R. 486  
 Cothareau, A. 502  
 Le Count 401  
 Courcoux 475  
 Cowley 185  
 Crampton, C. A. 530  
 Crawford, A. C. 10  
 Crespolani, E. 197  
 Cribb, C. H. 582. 634  
 Cristofolletti, U. 99. 100  
 Croner 475  
 Cronheim 475  
 Crouzel, E. 188. 618.  
 Currie, A. 428  
 Czadek 570  
 v. Czadek, O. 604  
 D.  
 Dael, Fr. 499  
 Dakin 409  
 — H. D. 393  
 Diamond, E. 241  
 Danilewski 523  
 Danjou 37  
 Dardelin 411  
 Davidsohn 659  
 Deane, H. 45. 429. 554  
 Deckert 132  
 Dehn, W. M. 453  
 Deiter 541  
 Dejust, Henri 642  
 Dekker, J. 368 498. 508. 601  
 Delbrück, M. 479  
 Deléarde 657  
 Denigès 240. 659. 662  
 Denoël, J. 524  
 Derlin, L. 472  
 Derrien 454  
 Dersiph 212  
 Desaga, C. 150  
 Desmoulière, A. 504  
 Deutsch 659  
 Deutsche Gold- u. Silberscheide-Anstalt 434  
 — Ton- und Steinzeug-Werke A.-G. 136  
 Dick 442  
 Dienert, F. 625  
 Dieterich 555. 598  
 — K. 52. 424  
 Dietrich, C. 243  
 Dietschy, R. 456  
 Diffloth, P. 510  
 Dittmar, R. 11. 13  
 Dittrich 175  
 Ditz, H. 544  
 Divine, R. E. 210. 645  
 Dohme, R. L. 413  
 Dohrt, R. 140  
 Dokkum, L. 139  
 Dombrowski 460  
 Dominikiewicz, A. 591  
 — M. 591  
 Donard 421  
 Dourlen, J. 298  
 Dowzard, E. 185  
 Drabble 122  
 van der Driessen-Mareuw, W. T. H. 552  
 Droop-Richmond, H. 492. 497  
 Droste 628  
 Dschunkowsky, E. 470  
 Dubard, M. 57  
 Dubois, H. 189  
 — R. 228  
 — W. L. 482  
 Dubouy 113  
 Ducceschi, V. 462. 487  
 Duchemin, René 237  
 Ducommun 172  
 Ducros, P. 501. 503  
 Duden, P. 323  
 Dührings Patentmaschinen-Gesellschaft 152  
 Dufour 300  
 Dunbar 517  
 Duncan, W. 362  
 Dunlop, F. A. 87  
 — Th. 214  
 Dunstan 375. 376  
 Duparc 185  
 Dupont, F. 597  
 Dupré 260  
 Duque 427  
 Duval, L. 518  
 E.  
 Easton, W. H. 179  
 Eberlein, L. 589  
 Ebert, K. 163  
 Ebstein, W. 319  
 Echtermeier 332  
 v. Eckenbrecher, C. 479  
 Eckhardt 620  
 Eckles, C. H. 535. 536  
 Edlefsen, G. 462  
 Efront, J. 626  
 Ehrhardt & Metzger Nachf. 185. 144

- Ehrlich, F. 240  
 Eichholz 511. 514  
 Eilertsen 666  
 Einecke, A. 489  
 Einhorn, A. 299  
 Ekkert, L. 641  
 Elb, M. 192. 571  
 Elberfelder Farbenfabr.  
 vorm. Fr. Bayer 296.  
 803. 817. 821  
 Ellet, W. B. 487  
 Ellrodt 584. 625. 626  
 Elster 641  
 Elworthy, H. S. 229  
 Elze, Fr. 835. 850  
 Emmel, M. 210  
 Emmerich, W. 142  
 Emmerling, O. 240  
 Emmett, A. D. 557. 562  
 Endlich, R. 16  
 Enell 226  
 — H. 181  
 Engel 517. 518  
 Engels, E. 666  
 Enoch, L. 151  
 Erdmann, E. 649  
 Erlennmeyer, E. jun. 259  
 Eschbaum 415  
 Eschenburg 152  
 Eecombe, F. 643  
 Euler, A. 250  
 — E. 445  
 — H. 250  
 Evans, J. 98  
 Ewers, E. 592  
 Eysserie 382  
  
 F.  
 Fabriken für Laborato-  
 riumsbedarf 132. 185.  
 188. 189. 141  
 Fahlberg 806  
 Fairley, T. 625  
 Faktor 221  
 — Fr. 203  
 Falk, M. J. 540  
 Fantanelli, E. 397  
 Farbwerke vorm. Meister,  
 Lucius & Brüning 165.  
 294. 298. 318. 392. 412  
 Farnsteiner, K. 480. 505.  
 521. 524. 538. 539. 544.  
 550. 558. 560. 561. 562.  
 565. 568. 576. 596  
 Farup 88  
 Fascetti, G. 490  
 Faucheux, L. 262  
 Faure, J. 804  
 Feder, E. 482  
 Fedoroff, A. K. 686  
 Fehrlin, H. C. 397  
 Fehrs, L. 487  
 Feilmann, E. 511  
 Feist, Vl. 45. 335  
 Feldhaus, J. 118  
 Feldkamp, F. A. 260  
 Fendler, G. 17. 22. 56.  
 57. 129. 236. 273. 274.  
 415. 447. 544. 545. 548.  
 554. 574  
 Fenivessy 379  
 Fenwick 85  
 Fernau 278  
 Filsinger, F. 599  
 Fingerling, G. 489  
 Finnemore, H. 23. 554  
 Fiorentini 453  
 Fiquet 807  
 Firbas 391  
 — R. 365. 366. 422  
 Fischer 438  
 — A. 608  
 — C. 479  
 — E. 162. 398  
 — K. 531. 547  
 — Th. 208  
 v. Fischer-Trenenfeld 29  
 Flaecher, F. 379  
 Fleischmann, C. 642  
 Fleurent 483  
 — E. 582  
 Fleury, E. 116  
 de Florin, H. Bueler 629  
 Flügge, A. 584  
 Focke 115  
 Foelsing, A. 570  
 Folin, O. 470  
 Ford 611. 612  
 — J. S. 286  
 Forget 444  
 Formenti, Carlo 652  
 — K. 303  
 Forsberg 117  
 Forster 580  
 Fortmann 184  
 Foster, L. M. 469  
 Frank, Fr. 11  
 Franklin, E. C. 176  
 Freemann, G. 47  
 — W. G. 46  
 Frehse, M. 645  
 Freibourg 145  
 Frerichs, G. 177. 376  
 — H. 168. 572. 663  
 Fresenius 206. 255. 325  
 — W. 169. 448. 627  
 v. Freudenreich 535  
 Freundler, P. 241  
 Frevert 213  
 Frey 522  
 — E. 239  
 Friedenthal 452  
 Friend, J. A. Newton 216  
 — N. 164  
 Fritzsche 545  
 Fritz, G. 548  
 — R. 548  
 Fritzsche, M. 574  
 Fröhlich 453  
 Fröhner, A. 600. 627  
 Fromme, G. 88. 359. 467  
 Frommer 455  
 Frühling 568  
 Fuchs, G. 264. 265  
 Führner, H. 361  
 Fuhrmann, Fr. 584  
 v. Fujitani 476  
 Fuld, E. 476  
 Funke, P. & Co. 153  
 Furukawa, Yei 598  
  
 G.  
 Gabriel, S. 326  
 Gabutti, E. 366  
 Gadais, J. 263  
 — L. 263  
 Gadamer, J. 268. 377.  
 378. 415. 416  
 Gadd, C. 41. 363  
 — E. & Co. 442  
 — H. W. 123  
 — S. 216  
 — W. 41. 363  
 Gaedicke, R. 141  
 Gärtner, S. 257. 265  
 St. de Gage, M. 638  
 Galeati 217  
 Gallois 475  
 Gans, R. 658  
 Ganz, L. W. 59  
 Ganzhorn & Kling 149  
 Gardner 441  
 — W. M. 637  
 Garrett, F. C. 648  
 Garsed, W. 363  
 Garvey, M. H. Mac 227  
 Gasparini, G. 661  
 Gauthier, D. 285  
 Gawalowski, A. 78. 192.  
 211. 216. 314. 374. 658  
 Gaze 58  
 — R. 415  
 Gehe & Co. 88. 209. 405  
 Geißler, H. & Bauer, H.  
 485  
 Geitel 641  
 Gemayel 434

- Gérard, E. 657  
 Gerhardt, C. 135. 138.  
 148. 145. 147  
 Gerlt, L. 567  
 Gerrard, W. 428. 424  
 Gervais, Fr. 653  
 Giard 124  
 Gibbs, H. D. 617  
 Gies 82  
 Giese 668  
 Gigli, F. 460  
 Gilg, E. 15  
 Gilbert 81  
 Gillavry, H. D. Mac 601  
 Gilson 99. 100  
 Glaser, O. 135  
 Glücksmann 308. 309  
 Gockel, A. 641  
 Godefroy, L. 334  
 Goebel 505  
 Göckel, H. 130. 134.  
 144  
 Goede, E. 591  
 Göhler 578  
 Gößling, W. 280. 359  
 Goetze, F. R. O. 146  
 Goetzl, Alb. 523  
 Gogitidse 489  
 Gohren, V. 519  
 Goldberg, A. 688  
 — E. 290  
 Golding, J. 511  
 Goldschmidt, C. 220. 251.  
 254. 256. 326  
 Goldschmiedt, G. 311  
 Gomilewski 67  
 Gonnermann, M. 156  
 Goodson, A. 497  
 Gordin, M. 140. 377  
 Goris 120  
 Gosio 407  
 Goske, A. 574  
 Goslich, W. 479  
 Gottschalk 162  
 Goutal, B. 420  
 Graebe, C. 231  
 Graefe 226  
 Graf, G. 611  
 — L. 602  
 Graftian, J. 623  
 Großberger, R. 408  
 Gratz, O. 537  
 Greenish, H. G. 116  
 Greiner & Friedrichs 144  
 — Joh. 452  
 Greshoff 53  
 — M. 85  
 Griebel, C. 599  
 Griesmeyer 404  
 Griffin, J. J. & Sons 152  
 Grigorjew, A. 655  
 Grimal, Emilien 356  
 Grimaldi, S. 218. 533.  
 534  
 Grimbert 458  
 — L. 164  
 Grindley, H. S. 557. 562  
 Grohmann 297. 646  
 Gross, O. 454  
 Großmann, Jul. 54  
 Gruber, Th. 517  
 Grün, Ad. 269  
 Grüne, E. G. 152  
 Grünhut 169. 206. 255.  
 325  
 — L. 448  
 Guber 14  
 Guéguen 22  
 Gürber, A. 461  
 Guérin, C. 235  
 — G. 376  
 — P. 50  
 Guignard 39  
 — L. 107  
 Guigues, P. 29. 45. 89.  
 361. 362  
 Guijan, M. 306  
 Guindal, J. Masy 40  
 Gullè, S. 348  
 Guntz 202  
 Gutbier 160. 161. 220  
 — A. 175. 176. 179. 277  
 Guthe 131  
 Guthrie 611. 612  
 Guttman, L. F. 155  
 Gutzeit, E. 2  
 Gwiggner, A. 147  
 H.  
 Haane, G. 476  
 Haars, O. 378  
 Haas 283  
 — B. 612. 621  
 Hac, R. 168  
 Hackel, R. 649  
 Hackford 809  
 Haenle, O. 641  
 Haensel, H. 123. 343. 344.  
 345. 352. 353. 357  
 Hahn, A. W. 513  
 — R. 418  
 Håkanson, G. 579  
 Hall, W. 459  
 Halphen, G. 524. 547.  
 553. 554  
 Hamberger, P. 415  
 Hamburger, H. J. 478  
 Hamilton, G. 638  
 Hammarsten, O. 125  
 Hamner, J. W. 442  
 Hanfland, H. 133  
 Hanne, R. 506  
 Hanning, G. 423  
 Hanow, H. 479  
 Hansen, E. Chr. 626  
 Hansen, H. N. 649  
 Hansteen, B. 70  
 Ilanus 83  
 Hardy 534  
 Hári, P. 460  
 Harlay, M. 5  
 Harries, C. 14. 398  
 — W. 86  
 Harry, E. T. 487  
 — Fred. T. 301  
 Hart, E. B. 524  
 Hartwell, B. L. 483  
 Hartwich 46. 54. 79. 103.  
 104. 125. 211. 579  
 Harvey, F. 75. 185  
 Harz, C. O. 286  
 Haslam, C. H. 394  
 v. Haslinger, R. 215  
 Haupt, H. 197. 480. 534.  
 572. 587. 596. 603.  
 604. 609  
 Hauser 186  
 Hausmann, A. G. 132  
 — C. Fr. 151  
 Hayek, S. 143  
 Haywood 255  
 Headden, P. 221  
 Heckel 119  
 — E. 79  
 Heckmann, J. 480. 533  
 Heermann, P. 194  
 Hefelmann, R. 576. 581.  
 592  
 Heffter, A. 661  
 — H. 171  
 Heim, F. 180  
 — L. 638  
 Heinemann, A. 311  
 Heinze, M. 148  
 Heitmann, A. H. C. 281  
 Hell, G., & Co. 231  
 Hellström 54. 95. 103  
 Helper 401  
 Henius 610  
 Henkel, A. 103  
 Henneberg 624  
 Hennecke, H. 168  
 Henri, O. 403  
 Henrich, F. 641  
 Henriet, H. 643  
 Henry 376  
 Henschke, Fr. 295. 339

- Hensel u. Prinke, G. m. b. H. 598  
 Henseval 501. 503  
 Henze, M. 401  
 Herbig, W. 648  
 Heräus, W. C. 181  
 Hérisséy 889  
 — H. 107  
 Hermann, E. 478  
 Herrick, J. B. 397  
 Harter, C. H. 469  
 Hervieux 468  
 Herzig, J. 810  
 Herzog, A. 649  
 — J. 113. 336. 416. 423  
 Heß, W. 59  
 Hesse 99. 100. 629  
 — A. 331. 493. 526. 527. 530  
 — O. 69. 70. 77  
 Heubner, W. 379  
 Heudebert, Ch. A. 585  
 Heyl, G. 153  
 Hildebrandt 378  
 — F. 159  
 — H. 231. 359  
 Hill 184  
 — Ch. A. 218  
 Hills, J. S. 78. 74  
 Hinden, F. 139  
 Hinrichs, G. 178  
 Hinsberg, O. 313  
 Hippins, A. 515  
 Hirsch, J. 626  
 Hockauf, J. 58. 82. 116  
 Höft, H. 511  
 Höger, Fr. 379  
 Hoehnel 226  
 Hoffbauer, R. 70. 72  
 Hoffmann, J. F. 479  
 — La Roche 297  
 Hoffmeister 496  
 Hofman, J. J. 628  
 Hofmann, F. 299  
 Hofmeier 160. 161. 220  
 Holde, D. 250  
 Holdermann, K. 277  
 Hollfelder, Rhiem & Co. 463  
 Holmes 10. 23. 25. 36. 47. 48. 49. 67. 68. 79. 81. 107. 120  
 — E. M. 44  
 — W. E. 540  
 Holt, A. jun. 250  
 Holz 422  
 Homolka 182  
 Honigschmid, O. 336  
 Hooper 9  
 Hooper, D. 27. 56. 114. 127  
 — Elsie, S. 67. 98. 116  
 Hopfgartner 159  
 Hornemann 99  
 Hornsby 427  
 Horowitz, A. 301  
 — M. 307  
 Hoton, L. 532. 559  
 Hotter, Ed. 589  
 Howard 111  
 — D. 381  
 Hoyer, E. 540  
 Hüthig, O. 340  
 Hugerahoff, Fr. 132. 133. 134. 136. 139. 142. 144. 145  
 Hugounenq, L. 658  
 Hume, H. H. 584  
 Hurt, H. 663. 664  
 Hursein, Ahmed 655  
  
 I.  
 Iljin, L. F. 100  
 Imbert, H. 501. 503  
 — L. 230  
 Impens, E. 299  
 Issajew, W. 404  
 van Itallie, J. 71. 76. 101. 106. 211. 454  
 Iwanoff, L. 395  
 Iwanow, W. 145  
  
 J.  
 Jacobj 124  
 Jacobson 440  
 Jaecle 586  
 Jais, J. 637  
 James, C. C. 617  
 Jamieson, G. S. 307  
 Janet 450  
 Jannasch, P. 162. 176. 177. 221. 222  
 Jastrowitz, M. 455  
 Jatschewski, A. A. 580  
 Jaubert 162  
 Jean, F. 529  
 Jeanseline 480  
 Jenkins, E. H. 479  
 Jensen, K. 535  
 — O. 489. 516. 523. 527  
 Jeroch, W. 173  
 de Jersey Fleming Stuthers, R. 316  
 Jetter & Scheerer 148  
 Johannsen 153  
 Jokote 182  
 Jolles, A. 459. 468. 471. 472  
 Jollyman, W. H. 656  
 Jonck, K. 388  
 Jones, A. L. 78  
 — W. 408  
 de Jong, K. 53  
 Jonscher, A. 628  
 Jordis, E. 196  
 Jorissen 318  
 Jowett 383. 410  
 — H. A. D. 380  
 Juckenack, A. 481. 530. 593. 595. 599  
 Jumelle 18  
 — H. 84  
 Jung 132  
 Jungfleisch, E. 180  
 Juritz, Chas. F. 480  
  
 K.  
 Kahn, Jos. 236  
 Kaiser, M. 635  
 Kalähne, A. 363  
 Kalle & Co. 162. 264. 265  
 Kallivogas 620  
 Kantorowicz, J. 286  
 Kaposi, H. 399  
 Kappeller, G. 622  
 Kardaschew, K. P. 543  
 Kassel, W. 521  
 Katz, J. 141. 426. 442  
 Kaufmann, H. 383  
 Kaye, Fr. 624  
 Kayser, E. 625  
 Kebler, L. F. 32  
 Keimatsu, K. 336. 337  
 Keller, P., & Co. 290  
 Kellog J. W. 483  
 van den Kerkhove, G. 15  
 Kerp 482  
 Keßler, J. 313  
 Keyl, H. 150  
 Kickton, A. 480. 505. 521. 538. 539. 544. 550. 558. 560. 561. 562. 563. 565. 568. 576. 596  
 Kieffer 48  
 Kilani 386  
 Kionka, H. 122  
 Kippenbenberger 135. 534  
 — C. 138. 145  
 Kircher, A. 372  
 Kirschner, A. 535  
 Kister 517  
 Klassert, M. 480. 495. 506. 521. 538. 539. 544. 550. 558. 560.



561. 562. 565. 568. Krause, P. 399  
 576. 596 — R. 578  
 Klein, J. 480. 505 Kreider, L. 188  
 Kleine, A. 215 Kreis, H. 479. 568. 579.  
 Klever, A. 446 595  
 Kline 35 — P. 601  
 Klimont, J. 546 Kromel, A. 448  
 Kling, A. 234 Krewel & Co. 578.  
 Klobb, T. 40 Krizan, R. 65  
 Klugh, C. F. 103 Kröger, H. W. 464  
 v. Knaffl-Lenz, E. 288 Krüger, M. 459  
 Knapp 377 Krug, O. 614  
 Knauer, Th. 150 Krull, Fr. 490  
 Knesch, F. 318 Kryloff 542  
 Knight, N. 687 Krizan, R. 65. 306. 605.  
 Knipscher, H. M. 633 651  
 Knisely, A. L. 590 Kühl, H. 418. 599  
 Knoche, G. 150 Kühn, W. 598  
 Knoop, F. 268 Kühne, H. 193  
 Knorr, L. 366. 371 Küster 144. 177  
 Kobert 126 — F. W. 136  
 — R. 74. 116 Kuhn 656  
 Kobrak, A. 515 — O. 56  
 Koch 175. 176 Kulisch, P. 620. 621  
 — St. 384 Kulumow, Chr. 321  
 — W. 273 Kunkel, A. J. 662  
 Kochmann 122 Kuntz, W. 431  
 Köbrich 444 Kunz, R. 592  
 Koehler 306. 696 Kupferberg, Chr. A., &  
 Köhler, Fr. 141 Co. 591  
 Koelliker, A. 373 Kupis 228  
 König 522 — J. D. 580  
 — J. 481 Kutscher, Fr. 566  
 Köpke, P. 595. 627  
 Koepf, R., & Co. 260 L.  
 Körner, Th. 153 Labbé, M. 421. 452  
 Köstler, G. 490 Lacroix, H. 364  
 Kohlrausch, F. 180 Lafay 430  
 Kokubo, K. 485 Laffont, M. 408  
 Kollar, A. J. 480 Lagerheim, G. 602  
 Kolle, W. 491 Laible 220  
 de Koninck, L. L. 144 Lajoux, H. 503  
 Koning, C. J. 426. 492 Lake, H. H. 261  
 Konstemssow, S. W. 565 Lam, A. 480  
 Koppeschar 205 Lamb, M. Ch. 25  
 Koren, A. jun. 146 Lami, Pio 539  
 Korentschewski, W. 548 Landrin 26  
 Korezki, A. 385 Landsiedl 58. 181  
 Korndorfer, A. 446 Landsteiner, K. 402  
 Koske 488 Lane, Nathaniel J. 549  
 Kóssa, J. 285 Lange, D. 229  
 Kossel, A. 398 Langguth, St. 304  
 v. Kostanecki, St. 391 Langstein, L. 395. 400  
 Kotake, Y. 299 Laprade, E. 291  
 Kottmann, H. 386 Lassar-Cohn 145. 452  
 Kotsin, M. B. 635 Laue, N. J. 558  
 Kramszky, L. 615. 620 Lauenstein 571  
 Kratschmer, Fl. 650 — A. F. 643  
 Krause, M. 385 Lauffs, A. 480. 533
- Lanterwald, F. 490  
 Lavallo 283  
 Laves, E. 584  
 Leach, A. E. 608  
 Leather, J. W. 213  
 Leclère, A. 210  
 van Leersum 108  
 Lees 888  
 Leffmann, H. 617  
 Legler, L. 629. 630  
 Lehmann, K. B. 652  
 Lemaire 54. 281  
 Lemaitre 166  
 Lamberger, J. 64  
 Lemeland 23  
 Lemoult, P. 182  
 Lendrich, K. 480. 505.  
 521. 538. 539. 544.  
 550. 558. 560. 561.  
 562. 565. 568. 576.  
 596  
 Lenk, E. A. 551  
 — R. 578  
 Lenker, C. 415  
 Lenton, H. 428  
 Lenz, W. 131. 140. 141  
 Leo, H. 405. 478  
 Leonhardt & Dietz 149  
 Lepère, E. 586  
 Levy, A. 642  
 — Fr. 76  
 — P. 20  
 Lewin, L. 258  
 Lewis, J. 425  
 Lewkowitsch 647  
 — J. 549  
 Ley, H. 417  
 Lidow, A. P. 435. 552.  
 561  
 Liebau, R. 150  
 Lieben, A. 391  
 Liebermann, L. 485  
 Liebknecht, O. 190  
 Liebrecht, A. 294  
 Lienau, R. 134  
 Linde, O. 2. 86  
 Lindemann, L. 455  
 Lindet 588  
 — L. 288  
 Lindner, P. 479  
 Ling, A. R. 283  
 Linne, Br. 596  
 Lintner, C. J. 37  
 Lippert, W. 540  
 Lipschitz, A. 215  
 Liverseege, J. F. 629  
 Lloyd, L. L. 637  
 — S. J. 293  
 Lockemann 198

- Lockemann, G. 662  
 Loeb, M. 198  
 Loebell, W. 270  
 Löhlein, W. 476  
 Loew, O. 894  
 Löwe, F. 526  
 Loewenthal, Gebr. 2  
 Lohmann 176  
 — H. J. 551  
 Lohnstein, Th. 495. 498.  
 506. 606  
 Lomax, E. L. 648  
 Lorenzen, J. 464  
 Lorne, C. E. 588  
 Lothian, John 482  
 Lotterhos 496  
 Lotze 126  
 Lovibond 213  
 Luboldt 374  
 Lucas 442  
 Ludwig, K. 248  
 — W. 480. 584. 587. 596.  
 608. 609  
 Lückner 153  
 — E. 298. 415  
 Lüdecke, K. 139  
 Lüdecke 245  
 Lüders, R. 379  
 Lührig, H. 479. 517. 520.  
 531. 588. 578. 591. 593.  
 595. 596. 597. 598. 600.  
 658  
 Lüscher & Bömper 142  
 Luhn, P. 146  
 Luhs, S. 470  
 Lukin, M. 514  
 Lutz, Th. 138  
 Luzzatto, R. 866  
 Lyons 860  
 Lythgoe, H. C. 555.  
  
 M.  
 Maaß, E. 374  
 Macfarlane, Ph. 588  
 Mache, H. 640  
 Mackie, W. 648  
 Magnier, P. 329  
 Magnus-Alsleben, E. 470  
 Mai, C. 86. 668  
 Maiden 46  
 Maignon, F. 477  
 Malafose 659  
 Mallinckrodt 87  
 Malvezin, Ph. 612. 619  
 Mameli, E. 140  
 Manasse, A. 265  
 Manca, P. 866  
 Manetti 578  
 Manget 512  
  
 Mann, G. 468  
 — H. 436  
 Mannich, C. 237. 415  
 Manning 481  
 Manseau 440  
 Mansfeld, M. 480. 569.  
 579  
 Maquenne, L. 288. 881  
 Marchlewski, J. 891. 401  
 Marckwald, Ed. 11  
 Marcusson, J. 540  
 Marek, J. 136  
 Marfori, P. 246  
 Marie, C. 174  
 Marini, G. 469  
 Marion 512  
 Marius, J. C. 189  
 Marpmann 98  
 Marshall, J. 459. 566  
 Martens, A. 479  
 Martin, E. 644  
 Martiny, B. 489  
 Marx, W. 381  
 Maschar, D. 164  
 Mason 90  
 — F. 590  
 — P. 142  
 — W. P. 680  
 Materne, O. 684  
 Mathews 806  
 Matthes, H. 480. 574. 578.  
 581. 588  
 Mattison 882  
 Maurenbrecher, A. D. 289  
 May 78  
 — O. 118  
 Mayer, O. 452. 456. 461  
 — O. v. 221. 222  
 — P. 275  
 — W. 280  
 Mayrhofer, J. 522  
 Medizinisches Warenhaus  
 Berlin A.-G. 147. 148  
 Meinertz 483  
 Meisenheimer, J. 180  
 Meißner 158. 617  
 — P. 484  
 Meister, O. 649  
 Melikoff, P. G. 190  
 von Melkebeke 172  
 Mentzel, C. 515  
 Mercier, A. 507. 528  
 Merck, E. 61. 164. 174.  
 205. 271. 281. 891  
 Merk, B. 167. 197. 865.  
 455. 459  
 Merson, F. 249  
 Messinger 169  
 Meszlenyi, E. 374  
  
 Mettler, A. J. 518  
 Metzl, A. 186  
 Meunier, L. 508  
 Meyer 82  
 — A. 286. 297  
 — E. 291  
 — G. 440  
 — H. 836. 879. 410  
 — R. 552  
 — St. 640  
 Mezger 481  
 — O. 575  
 Micko, K. 567  
 Miele, A. 491  
 Milbaur, J. 168. 316  
 Miller, H. K. 589  
 Millian, E. 548. 551  
 Minne, A. 491  
 Mislín, E. A. 258  
 Mischling, F. 145. 149  
 Mitlacher, 42  
 — W. 1. 105. 107  
 Möller, Jungwirth &  
 Griebel 147  
 Mößlinger 627  
 Moerk 293  
 Mohr, O. 187. 283. 607  
 Moissan, H. 259  
 Moitessier 472  
 Molitoris, H. 657  
 Moll, L. 521  
 Monhaupt, M. 532  
 Monnier 588  
 Monti, E. 156  
 Moody, S. E. 210  
 Morawitz 456  
 Moreau 128  
 — B. 214  
 — J. 287  
 Moreno, A. 427  
 Morgen, A. 489  
 Morhoff 148  
 Morica, G. 341  
 Morpurgo 271  
 Morres, W. 491  
 Morschöck, F. 593  
 Moryia, G. 258  
 Moser, W. 92  
 Moulin, A. 217  
 Mounegrat, A. 282  
 Mühlensfeld, W. 592  
 Müller 10. 17. 616  
 — B. 824  
 — C. E. 139  
 — C. E., Orme & Co.  
 139  
 — E. 174  
 — Fr. 480, 576, 581  
 — K. 848

Müller, Max 485  
 — O. 635  
 Münch 144 177  
 Müncke, Gebrd. 184  
 — Rob. 187. 145  
 Mullie, G. 501. 503  
 Mulzer, P. 280  
 Mummery, W. R. 301.  
 487  
 Muntz, A. 612  
 Muraro, F. 616.

## N.

Nanmann, A. 156  
 Necker 452  
 Neisser, E. 472  
 — M. 669  
 Neitzel 149  
 Nelson 189  
 Neppi, B. 174  
 Neatler, A. 65, 605  
 Nettel, R. 649  
 Neubäcker, P. 188  
 Neubauer 468  
 Neuber, E. 4  
 Neuberg, C. 200. 265. 266.  
 268. 285. 289. 458  
 Neumann 488  
 — A. 278. 475  
 — W. 398  
 Neustadt 208  
 Nicolas, E. 512  
 Niegemann, C. 589. 551  
 Nielsen, R. 286  
 Nierenstein 24  
 — M. 308  
 Nieuwland 101  
 Nishizaki 609  
 Nöll 287. 302  
 Nördlinger, H. 290  
 Noll, H. 629  
 Nordenskjöld, J. 222  
 Normann, W. 289  
 Norrenberg, H. 594  
 North, B. 157  
 Norton, F. A. 579  
 Novotny, K. 198  
 Nowakowski, L. 588  
 Nußberger 641  
 Nutricia, G. m. b. H. 515.

## O.

Oddo 119  
 Osfele 454. 469. 477  
 Oerum, H. P. T. 461  
 Oesterle, O. A. 320  
 Oettel, F. 197  
 Ogden, A. W. 479. 522.  
 585. 606

Oliva 123  
 — A. 45. 558  
 Olpp, G. 451  
 Oppenheimer, E. H. 153  
 — M. 472  
 Orglmeister, G. 897  
 Orloff, S. S. 525  
 Orth, E. 601  
 Ottenberg 392  
 Otto, Andr. 659  
 — H. 567.

## P.

Paal 175. 178  
 Pabisch, H. 92  
 Paffenholz 148  
 Paganini, P. 584  
 Page, M. 411  
 Pagnoul, A. 484  
 Palleske 667  
 Palmer, S. 155  
 Panchaud 424  
 — A. 106. 442  
 Panek, K. 460  
 Pape, C. 192  
 Paradis 120  
 Paramore 470  
 Parke, Davis & Co. 148.  
 149. 281. 360  
 Parow, 625. 626  
 — E. 572. 584  
 Parry 349  
 — E. J. 128. 647  
 — J. 262  
 Pascal 197  
 Pasternack, R. 580  
 Pastureau 627  
 Patein, G. 322. 507. 518  
 Paul 55  
 — J. H. 201  
 — Th. 612  
 Pauli, W. 588  
 Pauly 268  
 Pavesi, V. 91  
 Peckolt, Th. 6. 9  
 Pecoul, A. 642  
 Pégurier, G. 97. 281. 323.  
 426  
 Pellet, H. 597  
 — J. 145  
 — L. 597  
 Perkin, A. G. 384  
 Perrédès 79  
 Perrier, G. 621  
 Perrot 27. 115  
 Peter, A. 480. 585  
 Peters, Fr. 379, 565  
 — R. 241. 413  
 Petit, A. 450

Petrén, J. 214  
 Petrow, J. 46  
 Pevan, H. 547  
 Pfeiffer, Th. 489  
 Pfister, R. 224  
 Pfäfer 466  
 Pfuhl, E. 573  
 Pfyl, B. 484, 596  
 Philipp 303  
 — C. 330  
 Philippe 381  
 Pictet, A. 357. 373. 379.  
 382  
 Piehler, J. 152  
 Pieraerts, J. 132. 144.  
 633  
 Pierr 113  
 Pieszcsek, E. 193  
 Pieszak 78  
 Pinchbeck 418  
 — G. 445  
 Pinner 380  
 Pinoff, E. 496  
 Pissarshewsky, L. B. 190  
 Plahl, W. 133. 147  
 Planès, P. 41. 302  
 Plattner, E. 516  
 Plehn, B. 238  
 von Poehl, A. 218  
 Pohl, G. 421  
 — J. 370  
 Pohlmann, J. 526  
 Polenake, E. 556. 578  
 Pollacci, E. 477  
 Pollatschek, P. 534  
 Pomeranz 192  
 von Poncet 147  
 Ponfick 59  
 Pontag, J. J. 392  
 Pontius, J. 201  
 Ponzio, F. 669  
 Power 41. 85. 388  
 — F. B. 245  
 — M. 123  
 Popp 480, 590  
 — M. 497  
 Porcher, Ch. 468. 477  
 Pospelow 290  
 Possetto, G. 585. 619  
 Potter 383  
 Pozzi-Escot 188. 612  
 Pregl, F. 397, 457  
 Prescher, J. 540  
 Preßler, O. 147  
 Preßlich, Wilh. 458. 470  
 Preuß, P. 16  
 Price, T. M. 574  
 Pringsheim, H. H. 241  
 Pritchard 80

- Procter, H. R. 540  
 Proctor, Ch. 305  
 Pschorr, R. 366. 367. 369.  
     371  
 Puckner, W. A. 314. 420  
 Pupkin, Z. 470  
 Purucker G. 611.
- Q.
- Quist, E. 21.
- R.
- Rabak, Fr. 20. 21. 384.  
     387  
 Raetz, E. M. 440  
 Rahn, O. 535. 539  
 Raikow, N. 321. 394  
 Rakusin, A. 223  
     — M. 540. 542  
 Ranwez, F. 464  
 Raper, H. S. 259  
 Raschig, F. 183  
 Rasenack, P. 652  
 Rath, C. 36  
 Rathge 481  
 Ratz, F. 373  
 Rau, A. 609  
 v. Raumer 577. 582  
 Raupenheimer, O. 445  
 Requier, P. 45  
 Reeb 479  
 Regensburger, P. 611  
 Régnier 666  
 Reichard, A. 611  
     — C. 278. 331  
 Reichardt, C. 359  
 Reichert, C. 471  
 Reid, E. Emmet 305  
 Reijst, J. J. 550  
 Reinemann, Ed. 151  
 Reinsch, A. 479. 501. 525.  
     565. 578. 578. 590  
 Reis, Felix 619  
 Reisert 636  
 Reisch, R. 247  
 Reiß, E. 506  
     — F. 510. 536  
     — R. 248. 435  
 Remy, Th. 479  
 Renard, A. 457. 514  
 Renner, G. 163  
 Reuter, L. 292  
 Revonen 358  
 Reyher 518  
 Ribaut 300  
 Richards, P. A. E. 582  
 Richardson, F. W. 649  
     — J. C. 328  
 Richet, Ch. 126
- Richter, O. 495  
     — P. F. 278  
 Richtmann, O. 86  
 Ricquet 657  
 Riebensahm, W. 22  
 Riedel, J. D. 154. 245.  
     273. 369  
 Riegler, E. 467  
 Riesenfeld, E. H. 640  
 Riess, G. 572. 599  
 van Rijn 151  
 Rimbach, E. 284  
 Ringeling, H. G. 479  
 Rivals, P. 169, 170  
 Roberto 201  
 Robin 160. 191  
     — L. 615  
 Roch, G. 446  
 Rodenberg, G. 572. 664  
 Rodionow, N. D. 369  
 Röder, Ph. 129  
 v. Roehl 480  
 Röhmman, F. 271. 293  
 Röhrig, A. 498. 534. 587.  
     596. 609  
 Rössényi 642  
 Rößler, E. 199  
     — & Haslacher 190  
 Roethlisberger, P. 131  
 Röttgen, Th. 618. 617  
 Rohde, E. 395  
 Rohrbeck, W. J. Nachf.  
     147  
 Rolanta, E. 638  
 Rolfe, G. W. 597  
 Romeo, G. 341. 342  
 Rommel, O. 521  
 Rempel, J. 103  
 Rona 270  
 Roncalli 201  
 Roques, X. 618. 623. 625  
 Rosenbaum, W. 500  
 Rosenberg, E. 469  
 Rosenfeld, G. 485  
 Rosenthaler 94. 98  
     — L. 40. 258. 318. 327.  
     390  
 Rossolimo, J. 242  
 Rost, E. 576  
 Rostoski, O. 267  
 Rothenbach 621  
     — F. 589  
 Rothstein, J. M. 638  
 Rotondi 505  
 Rotachy, O. 267  
 Roure-Bertrand Fils 342  
 Roux, E. 6. 286. 288  
 Rückert, W. 581  
 Rühl, Fr. 176
- Ruff, O. 178  
 Rumpel, H. 163  
 Rumpf, K. 177  
 Rupp 267. 276. 302. 448.  
     481  
     — E. 182. 199. 207. 247.  
     257  
 Russel, W. 383  
 Russo 453  
 Ryan, L. A. 459  
 Ryffel, J. H. 461.
- S.
- Sabatier, P. 234  
 du Sablon, L. 589  
 Sabrazès 464  
 Sachs, H. 669  
 Sage, C. E. 97  
 Sahli 465. 473  
 Saillard, E. 621  
 de Saint-Martin, L. G.  
     460  
 Saito, K. 57. 61  
     — S. 35. 41  
 Salaskin, E. 464. 470  
 Salkowski, E. 464. 470  
     — H. 187  
 Salomone, G. 537. 628  
 Salzbergwerk Neu-Stass-  
     furt 204  
 Samuely, Fr. 583  
 Santesson, G. 444  
 Santon 510  
 Sapin, A. 55  
 Sarason 521  
     — L. 436. 449  
 Sartorius 124  
 Sasaki 476  
     — K. 568  
 Sawjalow, W. 406  
 Scala, A. 536  
 Schäfer 471  
 Schaer, E. 56. 182. 667  
 Schaerges, C. 155. 297  
     — O. 391  
 Schaffer, F. 479. 579. 594  
 Scharfenberg 187  
 Schattenfroh, A. 408  
 Schaumann 441  
 Schenk, R. 180  
 Schereschewski 12. 115  
 Schestakoff 242  
 Scheuer 169  
 Schidrowitz, Ph. 624  
 Schilling 177  
 Schimmel & Co. 21. 34.  
     50. 51. 95. 328. 333. 334.  
     335. 336. 337. 338. 339.  
     340. 341. 343. 344. 346.

847. 848. 849. 850. 851.  
 852. 853. 854. 856  
 Schindler, J. 618  
 Schinz 79  
 Schirmer 447  
 Schlagdenhauffen 479  
 Schlagintweit 181  
 Schlechter 15  
 Schlegel, E. 44  
 — H. 480. 492. 532. 538.  
 553. 557. 579  
 Schlippe, P. 133  
 Schlotterbeck 377  
 — J. O. 85  
 Schmatolla, O. 163. 211.  
 437. 438. 440  
 Schmid, A. 502  
 — J. 459  
 — K. 228  
 Schmidinger 651  
 Schmidt, A. 187  
 — E. 371. 373. 374. 379.  
 415  
 — -Nielsen 572  
 v. Schmoelling, L. 52. 551  
 Schneider, A. 315. 413  
 — G. 636  
 — M. 390  
 — W. 489. 496  
 Schnell, J. 87  
 Schnorf 504, 505  
 Schöler, G. 187  
 Schöndorff, B. 466  
 Schönfeld, F. 479. 606.  
 609  
 Scholtz, M. 165. 173. 207  
 Schoorl, N. 139. 229  
 Schott u. Gen. 133  
 Schredelseker, Gebr. 588  
 Schröder 545  
 — A. 75. 98  
 Sehrumpf 405  
 Schuchardt 313  
 Schütz, G. 638  
 Schuhmacher, B. 440  
 — Th. 482  
 Schulte, W. 479  
 Schulz 369  
 — A. 666. 668  
 — K. 253  
 Schulze, E. 57. 97. 271  
 — Fr. 242  
 — H. 375  
 Schumm, O. 471. 665  
 Schuyten, M. C. 172  
 Schwabe, L. 817  
 Schwalbe, C. 135  
 Schwarz 804. 646  
 Schwesow 160  
 Sciallero, M. 412  
 Scudder, H. 285  
 Sebelien, J. 158  
 Segin, A. 638  
 Seidel, A. 32  
 Seifert, B. R. 330  
 Seligmann, E. 509. 511  
 Sellier, E. 267  
 Senderens, J. B. 234  
 Senter, G. 403  
 Sesé, M. 618  
 Severin, S. 516. 517  
 Seyewetz 257  
 Shaw, G. W. 554  
 Sherman, H. C. 509. 512.  
 513. 540  
 Shermann, P. L. 18  
 Shiga, K. 403  
 Shimer, P. W. 142  
 Shukoff 242  
 Siboni, G. 268  
 Siebert & Kühn 136  
 Siedler, P. 154  
 Siegfeld, M. 493. 499. 500.  
 537  
 Siegfried, M. 565  
 Sigmund, W. 162  
 Signer 453  
 Silbermann, M. 266  
 Silva, Ferreira da, A. J.  
 620  
 Simons, F. D. 530  
 Singewald, E. 565  
 Sittler, P. 450  
 Sjollemat, B. 166  
 Skrabal 203  
 Skraup, Z. H. 398. 399  
 Slade, H. B. 73  
 van Slyke, L. L. 524. 628.  
 Smith 255  
 — C. F. 63  
 — J. Beddall 66  
 — R. Gv. 19. 618  
 — Upsher 122  
 Snavely 445  
 Snyder, H. 583  
 Société Anonyme des Pro-  
 duits Chimiques Spé-  
 ciaux 256  
 — générale pour la fabri-  
 cation des mat. plast  
 328  
 v. Soden, H. 332. 335.  
 350. 351  
 Sörensen, S. P. L. 156  
 Sörmann, A. 570  
 Sokolow, N. 647  
 Soltsien, F. 525  
 — P. 499  
 Sorge, A. 655  
 Southerden, F. 135  
 Spaeth, E. 603. 604  
 Spallitta, Fr. 458  
 Spieckermann, A. 481  
 Spiegel, L. 333. 338  
 Spindler, O. v. 188. 189.  
 531  
 — W. N. 126  
 Sponagel, P. 294  
 Spring, W. 629  
 Sprinkmeyer, H. 529. 544.  
 560  
 Selowzow 636  
 Staal, Ph. 468  
 Stachler 187  
 Stade, H. B. 205  
 Stadlinger, H. 598  
 Stadler, S. P. 413  
 Staněk 265  
 Stapf, O. 102  
 Stearns, F. & Co. 261  
 Stein, G. 271  
 Steinegger, R. 509. 512.  
 517  
 Steinheil, H. 651  
 Steinlen, L. 134  
 Steinmann, A. 600. 607  
 Stern, M. 540  
 Stendel 566  
 Stevens 402  
 — A. B. 24  
 Stich, C. 432  
 Stiefenkofer, C. 146  
 Stocker 659  
 Stocking, A. 491  
 Stöcker 150  
 Stohrer, Fr. 151  
 Stolz, F. 410  
 Storer, F. H. 597  
 Stortenbeker 656  
 — W. 230  
 Stransky, Sigm. 227  
 Straßburger, J. 463  
 Strassmann, Fr. 666  
 Strauß, A. 148  
 — H. 184. 563. 644  
 Strelkow, A. 636  
 Strickler, E. 520  
 Strickrodt 445  
 Striebel, A. 233  
 Ströcker 344  
 Ströhlein & Co. 136. 144.  
 215. 624  
 Strohmayer, F. 430. 596.  
 597  
 Stroschein, J. E. 263  
 Strube, F. 549  
 Strunk 15

- Strutt, J. 218  
 Struve, E. 479  
 Strzysowski K. 457  
 Stscherbatscheff 602  
 Stüber, W. 568  
 Stützner 444  
 Süß, J. jun. 149  
 — P. 605. 606  
 O'Sullivan, J. 405  
 Summers, S. L. 315  
 Suzzi, F. 542  
 Swaving, A. J. 524  
 Swoboda, H. 490  
 Swidkes, J. 150  
 Symmers, D. 454  
 Szilard, Béla 208  
 v. Szontagh, F. 508  
  
 T.  
 Takayama, M. 667  
 Tanret 361. 886. 888  
 — G. 62  
 von Tarchanoff, J. 218  
 Tarozzi, G. 396  
 Tartakowsky 478  
 Tarugi 201  
 Tatlock, R. R. 167  
 Teichgräber, Th. 440  
 Tempany, H. H. 508  
 Telle, F. 541  
 — H. 147  
 Theobald, D. 821  
 Théron 254  
 Thévenard 28  
 Thibault, P. 309  
 Thierfelder, H. 411  
 Thill, J. 192  
 Thöni, J. 535  
 Thomann 438. 642  
 — J. 325  
 Thomé, L. G. 268  
 Thoms 17. 424  
 — H. 184. 306. 358. 438  
 Thomsen, Th. Sv. 500  
 — R. T. 167  
 Thorpe, Th. E. 492  
 Thumm, K. 638  
 la Thyoléine 238  
 Tiemann, H. 481  
 Tillmanns, J. 558  
 Timeus, G. 481  
 Tissier, Ch. 329  
 Tisson 452  
 Tollens, B. 289. 290. 458.  
 487  
 — K. 295. 487  
 Tolman, L. M. 488. 557  
 Tomarchio, G. 555  
 Tortelli, M. 558  
  
 Touchard 500  
 Touplain 494. 600  
 Treff, W. 351  
 Treumann, J. 551  
 Trillat 318. 630  
 — A. 510. 644. 654  
 Trilles 112  
 Trillich, H. 612. 650  
 von Trnkóczy, J. 152  
 Trotmann 309  
 — J. R. 25  
 True, R. H. 66  
 Tscherne, R. 310  
 Tschernewsky, D. 547  
 Tschernobajeff, D. 166  
 Tschirsch, A. 10. 12. 17.  
 24. 33. 43. 45. 55. 70.  
 72. 95. 99. 108. 115.  
 123. 392. 402. 602  
 Türk 137  
 Tunmann, O. 121  
 Turchet 630  
 Tutin 41  
 — F. 245  
  
 U.  
 Ubbelohde, L. 648  
 Übel, M. 136  
 Uhlenhut 669  
 Ujhelyi 519  
 Ule, E. 14  
 Ullmann, F. 294  
 Ulzer, F. 561  
 Umney 47. 49. 388. 350  
 Unger, E. 421  
 Urban 92  
 Utz 58. 80. 286. 308. 309  
 354. 448. 453. 473. 500.  
 511. 515. 561. 602. 604.  
 630. 647  
  
 V.  
 Vahlen, E. 60  
 Valenta, E. 355  
 Valentiner 304  
 Vamvakas, J. 533  
 Vanino 186  
 Varenne, E. 334  
 Varges, J. 458  
 Variot, G. 516  
 Vaubel 169  
 Vaudin 421  
 Vautel, W. 575  
 Veley, V. 199  
 Velich, A. 266  
 Vereinigte Fabr. f. La-  
 boratoriumsbedarf 151  
 Viard, M. 234  
 Vieth, H. 303  
  
 Vieth, P. 480. 523  
 Vigneron 110  
 Vignon, L. 183  
 Ville 322. 454  
 Villiers, A. 134. 140  
 Vinassa, E. 480  
 Vintilescu 247  
 Virgili, J. F. 663  
 Visser 465  
 Vitali 360  
 — D. 665. 666  
 Vive, R. 433  
 Vluadart 525  
 Vogel, H. 481  
 v. Vogl 46  
 Vogt, C. 127  
 Vogtenberger & Foehr  
 308  
 Voisenet, E. 258  
 Vollers, R. 142  
 Vondráček, R. 284. 285  
 Vongerichten, E. 369  
 Vortmann 179  
 — G. 186  
 Voswinkel, A. 311. 370  
 Votoček, E. 284. 289  
 Vournazos 455  
 de Vries, J. J. Ott 585  
 Vuillemin, A. 46  
 Vulpus 445  
  
 W.  
 Wagner, B. 467  
 — H. 529. 544. 560  
 — & Münz 133. 139  
 Wahl 610  
 Walbaum, H. 340  
 Walden, P. J. 228  
 v. Waldheim, M. 351  
 Waldvogel 656  
 la Wall, Ch. H. 577  
 — H. 296  
 Wallach, O. 331. 333. 339.  
 340. 346  
 Wallerstein, M. 480  
 Walter, A. 438. 447  
 Warburg 17  
 — O. 18  
 Warcollier, G. 621  
 Wardleworth 79  
 Warin, M. J. 106  
 Warmbrunn, Quilitz & Co.  
 181. 133. 134. 137  
 Warschawsky, E. S. 661  
 Waters, E. 141  
 — L. 593  
 Watt, G. 125  
 Watts, F. 508  
 Wauters 528

- Wauters, J. 529  
 Weber, O. 284  
 Wedekind, 357  
 — E. 384. 389  
 Wederbake 670  
 Weehuizen, F. 276  
 Wefers-Bettink 658  
 Wegelin, G. 187  
 Weichardt, W. 409  
 Weigel, G. 1. 8. 49  
 Weigmann, H. 517  
 Weinland 228  
 Weinschenk, A. 136  
 Weiß, M. E. 442  
 Weiwers 144  
 — J. 612  
 Weller 506  
 Wells 401  
 Wender, N. 583  
 Wenderoth, G. 150  
 Wendt, G. 353. 421  
 Wenk, A. 490  
 Wentzki, O. 191  
 Wenzel, Fr. 466  
 Wenzell 19  
 Weppen, 332  
 Werner, G. 291. 440  
 Wesenberg 239  
 — G. 296. 440  
 Weason, D. 558  
 Westphal, C. 471  
 Wetterstroem, Th. 550  
 Wetzke, Th. 580  
 Weyl, Th. 440  
 Weyrich, E. 449  
 Wheeler, H. L. 307  
 White, E. 418  
 Wichmann, H. 636  
 Wiczezynski, M. 227  
 Wiebelitz 155  
 van der Wielen, P. 296.  
 436. 441. 446. 598  
 Wiesenthal 43  
 Wijne 208  
 — A. J. 98  
 Wild, E. 380  
 Wilk, H. W. 481. 574  
 Wilkie, J. M. 75  
 Will, H. 626  
 Willem, V. 491  
 Williams, R. H. 512  
 Willstätter 245. 374  
 — R. 381  
 Windaus, A. 268  
 — A. U. 284  
 Windisch, K. 492. 612.  
 613. 617. 619  
 — R. 604  
 — W. 479. 608  
 Windler 153  
 Wingler, A. 480  
 Winkel, M. 78. 269. 401.  
 497. 511. 539. 588  
 Winkler, L. W. 287  
 Winogradow, A. J. 392  
 Winternitz, M. C. 403  
 Winterstein, E. 57. 97.  
 271. 397. 537. 572  
 Wintgen, M. 567. 573.  
 584  
 Winther, A. & Co. 571  
 Winton, A. L. 479. 522.  
 585. 606  
 — L. 88  
 Winzheimer, E. 367  
 Wirtz, G. 480  
 v. Wissel 495  
 Witt, O. N. 176  
 Wittmann, J. 391. 504  
 Wobbe, W. 591  
 Wöhlk, A. 320  
 Wohlgemuth, J. 408  
 Wohltmann 120  
 Wolf, H. 645  
 Wolfbauer, J. 481  
 Wolff, A. 174. 428. 436  
 — J. 486  
 Wolfenstern, R. 174  
 Wolpert, H. 643  
 Woods, H. S. 373  
 — James Royle 319  
 Worlée, E. H. & Co. 79  
 Wright 42. 429. 470  
 Wulff, C. 194  
 Wynne, W. P. 73  
  
 Z.  
 Zacharias 28  
 Zaleski, W. 402  
 Zanetti 218  
 — J. E. 260  
 Zeig, E. 105  
 Zehkow, J. 331  
 Zernik, Fr. 238. 256. 263.  
 280. 300. 313. 316. 321.  
 372. 571  
 Ziegelmann 352  
 Ziegler, J. 415  
 Zielstorff 489  
 Zimmermann 100. 603  
 — A. 15. 548  
 Zopf, W. 68  
 Zucchi, S. 467  
 Zucker, A. 191. 594  
 Zumpfe, K. 561  
 Zwar, M. 143.

## Sach - Register.

- A.**
- Aale, ägyptische 565  
 Abfüllapparate, praktische 149  
 Abies amabilis, Harzbalsam 20  
 Abietaceae 19  
 Abietene liefernde Koniferen 19  
 Abietinsäure 20  
 Abrastol, Nachweis in Wein und Fruchtsäften 617  
 Absaugen von Flüssigkeiten über Niederschlägen mittels Schwimmvorrichtung 148  
 Absorptionsröhren, neue Form 137  
 Abwässer, Konservierung 638  
 — der Molkeereien, Klärung 638  
 — — Stärkefabriken, biologische Reinigung 638  
 — — Zuckerfabriken, Reinigung 638  
 Abwässerreinigung, Biochemie 638  
 Abziehbilder, bleihaltige 658  
 Acacatechin 384  
 Acacia concinna 9  
 — farnesiana 9  
 Acalypha-Arten 8  
 Acetaldehyd, Bestimmung 257  
 Acetamid, Kondensationsprodukt mit Formaldehyd 263  
 Acetanilid, Bestimmung neben Koffein 314  
 — Darstellung 314  
 — Nachweis auf Vanille oder in Vanilleextrakt 88  
 Acetate, Nachweis 250  
 Acetessigsäure, Nachweis im Harn 455  
 Aceton, Anwendung bei der Butter- und Milchuntersuchung 499  
 — Bestimmung im Harn 455  
 — Nachweis 258  
 — — im Harn 455  
 — Vorkommen im tierischen Gewebe 478  
 Acetyl gärungsmilchsäure 259  
 Acetyl-p-kresotinsäure 307  
 Acetylmilchsäureanilid 259  
 Acetylmilchsäurechlorid 259  
 Acetylsalicylphenetidin, Darstellung 315  
 Achillea nobilis, äther. Öl ders. 332  
 Acidimetrie, Urtitersubstanzen 156  
 Acidum amino-cecropicum 32  
 — cecropicum 32  
 — nitricum fumans, Ersatz durch farblose rauchende Salpetersäure 177  
 Acorus Calamus 29  
 Actaea spicata, Anatomie der Wurzel 4  
 Adansonia digitata 1  
 — Gregorie 1  
 Adenase 403  
 Adeps Gossypii 548  
 — suillus, Schmelzpunkt 555  
 Adonis vernalis, Anatomie der Wurzel 4  
 Adrenalin 409, 410  
 — Eigenschaften 410  
 — Synthese 410  
 Äpfel, Zusammensetzung nach längerem Seetransport 589  
 Äpfelsäure, Vorkommen in Fruchtsäften 592  
 Äther, unreiner, oxydierende Wirkung 242  
 Ätherflaschenverschluß 146  
 Aethusa Cynapium, Zusammensetzung 122  
 Aconitum-Alkaloide, neue 375  
 — -Arten, Anatomie der Wurzeln 4  
 — — Indiens 102  
 — chasmanthicum 375  
 — Napellus, Fundorte 5  
 Aerva Javanica 9  
 Äthylalkohol, absolut reiner 237  
 — Bestimmung in Fuselöl 242  
 — Nachweis von Formaldehyd 288  
 — Reaktion 285  
 Äthylalkohole, käufliche, Acidität 237  
 Äthylendichlorid, gefährliche Wirkung 228  
 Äthylmorphinbromäthylat 368



- Äthylmorphinbrommethylat 367  
 Agar-Agar, Apparat zum Lösen und Filtrieren 139  
 — — Lösungen, Herstellung 22  
 Agaricinum, Schmelzpunkt 155  
 Agrimonia Eupatoria, Charakteristik 107  
 Agropyrum repens, Zuckergehalt der Wurzel 5  
 Akonitin 375. 376  
 — neue Reaktion 657  
 Albane der Sumatra-Guttapercha 10  
 Albuminometer von Esbach 456  
 — neues 456  
 Albumosen, Nachweis im Harn 456  
 Alchornea iricurana 8  
 Aldehyde, Einfluß auf Oxydationsfermente 509  
 Aldehydzahl der Milch 512  
 Aldehydzucker, Reaktion 284  
 Algae 22  
 Alicularia scalaris, äther. Öl 348  
 Alkalien, Ausscheidung durch den Harn 454  
 — Bildung der Schwefelverbindungen 192  
 Alkaloid aus der Mohrrübe 379  
 Alkaloidbestimmungen für die neue österreichische Pharmakopöe 359  
 Alkaloide, arrhenalsäure 360  
 — Bestimmung mittels Kaliumwismutjodidlösung 358  
 — Borosalicylate 360  
 — der Chinolingroupe 359  
 — Einwirkung von Calciumpermananganat 382  
 — Entstehung 357  
 — Fällung durch Urannitrat 358  
 — flüchtige, Bildung in Magermilch 517  
 — trübe Lösungen in Kirschchlorbeerwasser 359  
 — mydriatisch wirkende einiger Daturaarten 372  
 — der Phenanthrengruppe 359  
 — — Puringruppe 359  
 — — Pyrrolidingroupe 359  
 — — Solanaceen, mydriatisch wirkende 371  
 — Verhalten gegen Aqua Lauro-Cerasi oder Cyanwasserstoff 420  
 — Umwandlungsprodukte 377  
 Alkaloidreaktionen 359  
 Alkamine, Oxyssäureester, Darstellung 371  
 Alkohol, Bestimmung 618  
 — Bildung aus Zucker 259  
 — neue Reaktion 235  
 — -Silbersalze, Haltbarkeit 446  
 Alkohol, Vorkommen im tierischen Gewebe 478  
 Alkohole, Farbenreaktionen 235  
 — gechlorte Wirkung 239  
 — höhere, Bestimmung in den Branntweinen 623. 624  
 — primäre, secundäre und tertiäre, Unterscheidung 234  
 Alkoholgehalt, normaler der Fruchtsäfte und Sirupe 591  
 Alkyloxyacetylarnstoff, Darstellung 280  
 Aloë, Anthrachinonreaktion 71  
 — Bestimmung der wirksamen Bestandteile 71  
 — -Emodin, Nachweis 70  
 — Wertbestimmung 70. 71  
 Aloësorten, seltene, Untersuchung 72  
 Almeida-Kautschuk 15  
 Aloine, Nachweis 70  
 Aluminium, Bestimmung der an dass. gebundenen Säuren 210  
 — — jodometrische 210  
 — Trennung von Eisen. 210  
 — — — Mangan, Nickel und Magnesium 177  
 Aluminiumacetat, unlösliches, Darstellung 248  
 Aluminiumchlorid, jodometrische Bestimmung des Aluminiums 210  
 Aluminiumgeschirr, braune Ablagerung 652  
 Aluminiumkarbonat 311  
 Aluminiumoxyd, Bestimmung mittels Tannin 210  
 Aluminiumsulfat, jodometrische Bestimmung des Aluminiums 210  
 Alstonia scholaris, Rinde 25  
 Alypin 299  
 Ambain 30  
 Ame 598  
 — aus kleberhaltigem Reis, Zusammensetzung 598  
 Ameisensäure, titrimetrische Bestimmung 247  
 — Trennung von Aluminium und Eisen durch dies. 210  
 1, 2, 6-Amido- $\beta$ -naphtholmonosulfosäure als Reagens für Kaliumsalze 196  
 Aminbasen, primäre und secundäre, Trennung 313  
 Aminoalkohole, Darstellung 298  
 p-Aminobenzoësäureäthylester, Darstellung von Salzen 306  
 p-Aminobenzoyldiäthylaminoäthenolchlorhydrat 306  
 Aminosäuren, Bestimmung des Stickstoffs 265

- Aminosäuren, Isolierung 265  
 — Reduktion 804  
 Ammoniak, flüssiges, Reaktionen in dens. 176  
 — Nachweis in der Milch 509. 510  
 — — im Wasser 680  
 Ammoniumbasen, Pharmakologie 359  
 Ammoniumoxalat, Zusammensetzung 260  
 Ammonsalze, Bestimmung mit Alkalihypobromit 199  
 — u. Chininsalze, Wechselwirkungen 362  
 — Hydrolyse 199  
 — Reaktion 199  
 Amomum mala, äther. Öl. dess. 333  
 Amygdalaceae 23  
 Amylalkohol, Bestimmung in alkoholischen Flüssigkeiten 623  
 — Petroleum enthaltend 497  
 — racemischer, Darstellung 241  
 Amylodextrin, Verhalten gegen Chromsäure 286  
 Amylum, Einwirkung der Chromsäure 286  
 Anacardiaceae 24  
 Anacardium occidentale 1  
 Anämose - Milch, Zusammensetzung 523  
 Anaesthesin, Darstellung von Salzen 305  
 Ananas-Kultur 589  
 Anetholglykol 384  
 Anetholnitrit 383  
 Anetholnitrosochlorid 333  
 Anetholverbindungen 333  
 Angosturabasen 376  
 Antawali 92  
 Antifebrin, Verhalten gegen Neßlers Reagens 321  
 Antimon, Bestimmung als Trisulfid 186  
 — Nachweis von Arsen und Trennung 185  
 — Trennung vom Zinn 186  
 Antimonwasserstoff, Reagens für dens. 182  
 Antiseptika, feste, Darstellung 440  
 Antiseptikum, festes, lösliches, Darstellung 256  
 Antitoxin des Ermüdungstoxins 408  
 Antipyrin, Nachweis im Pyramidon 322. 323  
 — Verbindung mit Quecksilberoxyd 321  
 — Verhalten gegen Neßlers Reagens 321  
 Antrachinon-Reaktion der Aloë 71  
 Antriebsvorrichtung für Rührer, wechselseitige 182  
 Apfelblümchen, Zusammensetzung 596  
 Apfelmoste, Darstellung steriler 621  
 Apfelwein, Herstellung und Verzuckerung 621  
 — süßer, Herstellung 621  
 Apfelweinessig 623  
 Apocynaceae 25  
 Apomorphin, salzsaures für subkutane Injektionen 368  
 Apparat zum Abmessen der Hühlschen Jodlösung 144  
 — zur Behandlung von Flüssigkeiten mit Gasen 137  
 — — Beschleunigung des Filtrierens 142  
 — — Bestimmung des Schmelzpunktes 131  
 — — — flüchtiger Substanzen 133  
 — — — der Verseifungszahl 135  
 — zum Extrahieren von Flüssigkeiten, neuer 140  
 — zur Fettbestimmung in der Butter 526  
 — zur Gefrierpunktbestimmung 131  
 — Kippscher, billiger 135  
 — — verbesserter 135  
 — zur Salpeterbestimmung im Fleisch 563  
 — — sterilen Blutentnahme 470  
 — neuer, für sterilisierte physiologische Kochsalzlösung 147  
 Apparate zur Anwendung der Radiumstrahlen 151  
 — — — des Wasserdruckes in der pharmazeutischen Praxis 139  
 — — Gasentwicklung 136  
 — physikalische aus Speckstein 131  
 Appertol 621  
 Aprikosen, Vorhandensein von schwefeliger Säure 590  
 Aprikosenbaum, Gummi 28  
 Arachin 92  
 Arachis hypogaea 92  
 Arachisöl, Bromzahl 543  
 Aräometer, zweckmäßige 143  
 Aräometersylinder, senkrecht aufhängbarer 143  
 Ardisia tumilis 9  
 Argentum nitricum, Giftwirkung 220  
 Arginase, Vorkommen in der Hefe 403  
 Arginin, Bestimmung mit Permanganat 397  
 Arhovin 301  
 Arnica montana, Fundorte 5  
 — — Verfälschungen und Verwechslungen 40  
 Aqua florum Aurantii, Verfälschungen 420

Aqua, Hamamelidis, Nachweis von Formaldehyd 490  
 — Lauro-Cerasi, Verhalten zu einigen Alkaloiden 359. 420  
 Aquifoliaceae 28  
 l-Arabinose, Diphenylhydrazone 289  
 Araceae 29  
 Arnidiol 40  
 Arnisterin 40  
 Arrayán 424  
 Arrhéna, Verbleib im Organismus 665  
 Arrhenalsäure, Alkaloidsalze 360  
 Arrow-root von Tahiti 121  
 — Williams 121  
 Arsen, Bestimmung als Magnesium-pyroseleniat 663  
 — und Eisen enthaltende lösliche Verbindungen, Darstellung 215  
 — elektrolitische Bestimmung 663. 664  
 — Lokalisation bei Arsenvergiftungen 662  
 — Nachweis nach Gutzeit 184. 185  
 — — kleiner Mengen 185. 662  
 — — im Marshschen Apparat 662  
 — — quantitativer 664  
 — — und Trennung von Antimon 185  
 — Verhalten im Organismus 661  
 — Vorkommen, normales 662  
 — — im Tabak 665  
 — — in Weinen 617  
 Arsenijodid, reines 185  
 Arsenwasserstoff, katalytische Zersetzung 662  
 — Reagens für dens. 182  
 Artemisia-Arten, äth. Öle ders. 334  
 Artemisia vulgaris, Fundorte 5  
 Arthyrium Filix femina als Verfälschung von Hydrastisrhizom 104  
 Artocarpaceae 29  
 Arubaalö 72  
 Arum Colocasia 29  
 — maculatum, Zuckergehalt der Wurzel 5  
 Arundo Donax 9  
 Arzneibuch, Deutsches, Schmelzpunktangaben 154  
 — Siedepunktangaben 153  
 Arzneimittel, brantweinhaltige, Nachweis von Holzgeist 413  
 — granuliert, Herstellung 434  
 Arzneistoffe, chemische, Identität 155  
 Asaprol, Nachweis in Wein und Fruchtsäften 617  
 Aschenbestimmung pflanzlicher Substanzen 2  
 Asparagin, Einfluß auf die Milch-erzeugung 489

Aspergillus niger 562  
 Assovia 579  
 Asteriscus-Arten 40  
 Astragalus glycyphyllos, Zuckergehalt der Wurzel 5  
 Atractylis gummifera, Vergiftung durch dies. 659  
 Atropin, Darstellung 371  
 Atropinum sulfuricum, Schmelzpunkt 154  
 Augentropffläschchen, sterilisierbares 145  
 Ausgußflaschen, neue 147  
 Aya-Pana 40

## B.

Bacilli, Darstellung 441  
 Backobst, Vorhandensein von schwefeliger Säure 590  
 Backpulver, Dr. Oetikers 588  
 Backtröge, ausgezinkte 652  
 Bacterium Coli, Bedeutung im Brunnenwasser 635  
 Bäder, böhmische, Radioaktivität ihrer Quellen 640  
 Bakterien, physiologische Wirkung von Ozon 162  
 Balata, Untersuchung 12  
 Baldrian aus Derbyshire, Stammpflanze 122  
 — Wirkung 122  
 Balsam von Hardwickia binata 340  
 — von Honduras 95  
 Balsamum peruvianum, Verhalten gegenüber Oleum Ricini 95  
 Bananen, Vorkommen von Estern 589  
 Barbaloin-Formel 333  
 Barutin, Untersuchung 279  
 — Wirkung 280  
 Baryum, neue Darstellung 202  
 — Fällung als Chromat 203  
 — Nachweis geringer Mengen 203  
 — Trennung von Calcium und Strontium 203  
 Baryumkakodylat, Darstellung 232  
 Baryumkarbonat, Dissoziation 202  
 — Verwendung zur Wasserreinigung 636  
 Baryumnitrat 261  
 Bassia Parkii 11  
 Baudouin-Reaktion in Mohnöl 553  
 Baumöl, Entflammungspunkt 542  
 Baumwolle und Leinen, Unterscheidung 649  
 Baumwollsaamen, Ölgehalt 547  
 Baumwollsaamenöl, Bromzahl 542  
 — und die Halphenische Reaktion 547  
 — Nachweis 558  
 — Untersuchungsmethoden 547

- Baybeeren, äth. Öl. ders. 834  
 Beddies Nahrungseisen, Zusammensetzung 569  
 Beeren, Saftgewinnung 590  
 Beilschmiedea fargifolia var. Dalselia 67  
 — -Rinde, falsche 67  
 Benediktenkraut, äth. Öl der Wurzel 107  
 Benzaldehyd 298  
 Benzidinprobe zum Nachweis von Blutfarbstoffen 471  
 Benzin, Verhinderung der Entzündlichkeit 224  
 Benzoëssäure, Vorkommen in Preiselbeeren 590  
 Benzol als Indikator für die Jodometrie 160  
 Benzonaphthol, Prüfung 818  
 Benzoyläthyldimethylaminopropanol 800  
 Berberin 377  
 Bergamottöl, Farbenreaktion 327  
 — Verfälschung 841  
 Bergmelissenöl 349  
 Bergkristallgewichte 130  
 Bernardia sidioides 9  
 Bernsteinsäuresuperoxyd 261  
 Betain, Giftigkeit 266  
 — quantitative Bestimmung 265  
 Betainperjodid 265  
 Betalol 385  
 Bhfrbuti 127  
 Biammonium-Eisenoxyd, zitronensaures, Eigenschaften 263  
 Biatora Cucida 69  
 Bienengift 124  
 Bier, alkoholfreies von Groß-Crostitz, Zusammensetzung 597  
 — Aschebestimmung 608  
 — Bestimmung des Alkohols mittels des Zeißschen Eintauchrefraktometers 607  
 — — von Borsaure 576  
 — — des Verjüngungsgrades 606  
 — eisenhaltiges, Herstellung 610  
 — und Metalle 608  
 — helles, Rotfärbung beim Pasteurisieren 609  
 — Münchener, helles, Zuckergehalt 609  
 — Nachweis von Saccharin 608  
 — — von Spuren von Zink 608  
 — refraktometrische Analyse 607  
 — saccharometrische Grundlagen 607  
 — Schwendung bei der Gärung und Lagerung 606  
 — Vorkommen von Furfurol 609  
 — Zusammensetzung der Gose 609  
 Bierasche, Bestimmung des Schwefelsäuregehaltes 608  
 Biere, Export-B., Zusammensetzung 609  
 Biertrübung, Ursache, Behebung und Nachweis 608  
 Bignonia tocomoides 82  
 Bignoniaceae 82  
 Bikhakonitin 875  
 Bilinextraktion aus dem Kote 469  
 Bilsenkrantöl, Darstellung 481  
 Bioson 570  
 Birkenknospenöl 385  
 Bismutum subnitricum, Nachweis von Ammonverbindungen 187  
 — — — Tellur 188  
 Bittermandelwasser, gute Ausbeute 419  
 — Darstellung 419  
 Bitterstoffe des Hopfens 37  
 Bitumen, Bestimmung des Schwefelgehaltes 648  
 Blausäure, Bestimmungsmethoden 276  
 — Nachweis durch Phenolphthalin 276  
 — Vorkommen in den Gynocardiasamen 85  
 Blausäurebildendes Glykosid in Sambucus nigra 37. 89  
 Blausäuregehalt der Kratakhohnen 93  
 Blei, Aufnahme durch die Speisen 651  
 — Bestimmung in pharmazeutischen Präparaten 218  
 — — Zinn- und Bleilegierungen 218  
 — sehr kleiner Mengen im Weinstein 263  
 Bleifarben, Ersatz 650  
 Bleigefahr 650  
 Bleiglierte Geschirre 650  
 Bleihaltige Abziehbilder 653  
 Blei- und Zinnlegierungen, Bestimmung von Blei 218  
 Bleimalat 261  
 Bleisuperoxyd, Verwendung in der Analyse 219  
 — Bestimmung in der Mennige 219  
 Blütenextraktöle, ätherische 832  
 Blut, abnormer Fettgehalt 472  
 — Alkalescenzbestimmung 470  
 — biologische Unterscheidung 669  
 — Diagnose bei Vergiftungen 669  
 — Eisenbestimmung mittels Ferrometers 471  
 — forensischer Nachweis der Herkunft 669  
 — Gerinnbarkeit 470  
 — Guajakreaktion 472  
 — Nachweis durch die Haematoporphyrinprobe 667

- Blut, Nachweis, quantitativer 668  
 — — mit Wasserstoffsuperoxyd 667  
 — Photoaktivität 471  
 — spektroskopischer Nachweis 668  
 — Steigerung und Verminderung der Gerinnbarkeit 470  
 — Verhalten des Zuckers 472  
 — Vorkommen kleinster Körperchen 471  
 — Wasserstoffsuperoxyd zersetzendes Enzym 408  
 — Wert der Rieglerschen Probe 667  
 Blutegel, Aufbewahrung 124  
 Blutentnahme, sterile, Apparat dazu 470  
 Blutfarbstoff, Nachweis durch Benzidin 471  
 Blutfermente 472  
 Blutglobulin, Kohlehydrate dess. 400  
 Blutuntersuchungen, Reinigung der Mischpipetten 470  
*Bocconia cordata* 85  
 Bohnenöl, chinesisches 548  
*Boletus Satanas* 58  
 Bolusverbandstoffe, Herstellung 449  
*Bombax Malabaricum* 1  
*Borassus flabelliformis*, Rohrzucker aus dem Saft 597  
 Bori 92  
 Borneotalg, Zusammensetzung 546  
 Bornylendiamin, Darstellung 328  
 Bornylester 330  
 Borosalizylate der Alkaloide 860  
 Borsäure, Apparat zum Nachweis 188  
 — Ausscheidung, Kenntnis 576  
 — Bestimmung 189. 575  
 — — durch Titration 575  
 — — in Wein, Bier, Fruchtsäften u. s. w. 576  
 — Einfluß auf den menschlichen Organismus 574  
 — Einwirkung auf Jodide 169  
 — Nachweis 574  
 — — in Nahrungsmitteln 575  
 — — und Bestimmung in Butter 532  
 — — in Fett 544  
 — und Natriumsalizylat, Unverträglichkeit 302  
 — Trennung der Jodide von Bromiden und Chloriden durch dies. 169  
 Borsäuregehalt des Fleisches 576  
 — — Kochsalzes des Handels 576  
 Bouillonextrakt »Buffalo« 568. 569  
 Brandy, geschichtliches 625  
 — Reinheitskriterien 624  
 Branntwein, geschichtliches 625  
 — Nachweis von Denaturierungsholzgeist 418  
 Branntweine, Bestimmung von höheren Alkoholen 623. 624  
 — zu Cognac hergestellte 625  
 Brenner, automatische Spar-Br. 133  
 Breyersches ZieglmehlfILTER, Modell 1903 636  
 Brillant, Konservessalz, Zusammensetzung 578  
 Brom, Bestimmung kleiner Mengen in Jod 167  
 — — in Quecksilberverbindungen 208  
 — Einwirkung auf Strychnin 383  
 Bromalkylate des Morphins und seiner Alkyläther 367  
 Bromate, titrimetrische Bestimmung 165  
 Bromaufnahme der fetten Öle 541  
 Bromdialkylacetamide, Darstellung 264  
 Bromfette, haltbare, Darstellung 270  
 Bromkalium, Einwirkung auf Kaliumpersulfat 197  
 — Wertbestimmung 197  
 Bromzahl, Bestimmung, neue Methode 541  
 — einiger Fette 542  
 Brot, Erreger des Fadenziehens 584  
 — kaseinhaltiges, Herstellung 585  
 — kohlenhydratarmes 585  
 — Nachweis von Maismehl 584  
 Brucin und Strychnin, Trennung 881  
 Brunst, Einfluß auf die Zusammensetzung der Milch 490  
 Bucco-Blätter, falsche 47  
*Buddleia Asiatica* 9  
 Büffelmilch, Zucker ders. 519  
 Bürette, neue 145  
 — für Titrationen heißer Flüssigkeiten 144  
 »Buffalo«, Bouillonextrakt 568. 569  
*Bulbus Scillae*, Extraktgehalt 73  
 Bunsenbrenner mit Stativ 133  
 — vereinfachter mit Siebaufsatz 133  
*Bursera gummifera* 33  
*Burseraceae* 33  
 Butter, anormale 531  
 — Apparat zur Fettbestimmung 526  
 — Bestimmung des Fettgehaltes nach Gottlieb 526  
 — — Nichtfettes und des Wassers 525. 526  
 — Beurteilung 528  
 — Bromzahl 542  
 — Fettprüfer 534  
 — fleckige 524  
 — flüchtige Fettsäuren ders. 527  
 — holländische 530  
 — — Staatskontrolle 524  
 — Konservierung 524

- Butter, N. B. Z. 527  
 — Nachweis und Bestimmung der Borsäure 532  
 — — von Kokosfett 528. 529  
 — — von Margarine 529  
 — — des Ranzigseins 525  
 — niederländische, Zusammensetzung 530  
 — Polenske-Zahl 527  
 — sandig schmeckende 525  
 — Untersuchungen 530. 531. 532. 556  
 — — mittelst Aceton 499  
 — Verhalten gegenüber den künstlichen organischen Farbstoffen 532  
 Butteranalyse, praktische Notizen 525  
 Butteranalysen, abnorme 531  
 Butterfälschungsmittel 533  
 Butterfett, Bestimmung in der Margarine 534  
 — Einfluß der Sesamkuchen-Fütterung 524  
 Butterkonstanten, niederländische, Veränderlichkeit 531  
 Buttermilch 521  
 — alkalisierte 521  
 — künstliche Sauermilch als Ersatz 521  
 Buttermilchkonserven »Lactoserve« 521  
 Butterpulver 534  
 Butterrefraktometer, Neuerung an dems. 526  
 — Wandtafel für Lehrzwecke 526  
 Butylamin, rechtsdrehendes secundäres 268
- C.**
- Caesalpinaceae 84  
 Calabarbohnen, falsche 79  
 Calcium, metallisches, Anwendung 200  
 — Trennung vom Baryum 203  
 Calciumcarbonat, Dissoziation 202  
 Calciumpermanganat, Einwirkung auf Alkaloide 382  
 Calciumphosphat, Identifizierung 202  
 Calendula-Arten 40  
 Calibohnen 80  
 Callitris-Arten 46  
 Calotropis gigantea 1  
 Calycanthin, Alkaloid aus Calycanthus glaucus 377  
 Calycanthus glaucus, Alkaloid dess. 377  
 Calyphyllum inophyllum, fettes Öl der Samen 548  
 Canaigre 100  
 Canangaöle 335  
 Cannabineae 86  
 Cannabis indica 86  
 Caperonia castanaefolia 8  
 Capparis flavicans 9  
 — hastigera 9  
 Caprifoliaceae 87  
 Capsicum annuum, galenische Präparate aus dems. 424  
 Carbamidometatolyhydrasin 316  
 Cardamine amara 45  
 — — äther. Öl ders. 335  
 Carin 576  
 Carnosot, Göhlens 578  
 Carrageen 22  
 Carvon, Verfälschung 346  
 Caryophyllaceae 40  
 Caryophyllin 336  
 Caryophyllinsäure 336  
 Cascarillrinde, Substitutionen 54  
 Cassalin 579  
 Catechin 384  
 Catolechin 68  
 Cecropia-Arten 30  
 — obtusa 29  
 — — therapeutischer Wert 31  
 — peltata, Bestandteile 31  
 Cecropidin 31  
 Cecropin 30. 31  
 Cedralaholz, äther. Öl dess. 336  
 Celluloid, Selbstentzündung 289  
 Centaurea, amerikanische, Verfälschung 66  
 Cephalaria Syriaca 530  
 Cera alba, Prüfung 646  
 Cerebron 411  
 Cerebronsäure 411  
 Ceresin, Tropfpunkt 648  
 Ceroxydsalze, Bestimmung von Nitraten durch dies. 177  
 Cetaceum, Konstanten 129  
 — Prüfung auf Stearinsäure 129  
 Cetraria, Arten 69  
 — islandica 70  
 Chalufuria racemosa 54  
 Champagner-Weiße, Zusammensetzung 597  
 Chelidonin, Chemie 377  
 Chenopodium album 9  
 Chicle-Gummi 114  
 China-Alkaloide, Reaktionen 360  
 Chinabasen 360  
 Chinarinde, Bestimmung des Chinins 110  
 — falsche 108  
 — falsche Calisaya-R. 110  
 — historisches 108  
 — mikrochemische Untersuchung 108  
 — Rotfärbung 108  
 — Jesuiten-R. 108  
 Chinazolderivate, Darstellung 326

- Chinidin, Reaktion 359  
 Chinin- und Ammonsalze, Wechselwirkungen 362  
 Chinin, Bestimmung in Chinarinden 110  
 — Glycerophosphate 365  
 — Löslichkeit in Ammoniak 362  
 — Reaktionen 359  
 — Thalleiochinreaktion 361  
 Chininbisulfat, Untersuchung 364  
 Chininchlorhydrat, neutrales 362  
 Chininformiate 364  
 Chininsulfat, Prüfung auf Nebenalkaloide 363  
 — Strahlung 363  
 Chininum hydrochloricum acidum, Prüfung 363  
 Chinone, Darstellung von Doxyverbindungen der Kohlenwasserstoffe 318  
 Chlor, Bestimmung im Harn 453. 454  
 — — kleiner Mengen im Jod 167  
 — — in Quecksilberverbindungen 208  
 Chloralhydrat, jodometrische Bestimmung 257  
 Chloralum hydratum, Schmelzpunkt 155  
 Chlorate, Bestimmung im Salpeter 166  
 — — titrimetrische 165  
 — Diphenylamin als Reagens 315  
 Chlorbaryum, Wirkung 280  
 Chlorkalcium, Unverträglichkeit mit der Milch im Molkereibetrieb 510  
 Chloreton, Untersuchung 240  
 Chlorkalk, Rosafärbung 201  
 — Wertbestimmung 201  
 Chlornaphthalin, Desinfektionsmittel aus dems. 317  
 Chloroform, Darstellung 228  
 — Einfluß von Licht und Luft 229  
 Chloroformdämpfe, Zersetzung durch Gaslicht 230  
 Chloroformtropf tube mit zugeschmolzenem Ausfluß 146  
 Chlorophyllechemie 391  
 Choclean 601  
 Cholesterin 271  
 — Verhalten gegen das Licht 271  
 Chrom, kolorimetrische Bestimmung 217  
 — Trennung von Mangan, Nickel und Magnesium 177  
 Chromalaun, Nachweis im Insektenspulver 41  
 Chromgelb, Nachweis im Insektenspulver 41  
 Chromogen des Skatolrots im normalen Harn 468  
 Chromogene der Orseilleflechten 70  
 Chromsäure, Einwirkung auf Amylen und Dextrin 286  
 Chrozophora plicata 9  
 Chrysophansäure 320  
 Chuño, gefrorene Kartoffeln, Zusammensetzung 572  
 Chymosin und Pepsin 406  
 Cider, Zusammensetzung 597  
 Cinchonidin, Reaktionen 359  
 Cinchonin, Reaktionen 359  
 Cinnamonum Culilawan 67  
 — Laureiri 67  
 — pedatinervum, Rinde 68  
 — Tamala 9  
 Cissampelos Pareira 9  
 Citopreß, automatische Tablettenmaschine 152  
 Citral, Bestimmung im Zitronenöl 342  
 Citraminum oxyphenylicum 321  
 Citril 595  
 Citronellöl, terpenfreies 357  
 Cladestin 70  
 Cladonia dstricta 69  
 — squamosa frondosa 69  
 Clavin, Bestandteil des Mutterkorns 60  
 Cliffortia ilicifolia 107  
 — linearifolia 107  
 Clitandra Simoni, Kautschuk liefernde Liane 15  
 Cocainum hydrochloricum, Schmelzpunkt 154  
 Cochlearia Armoracia, Zuckergehalt der Wurzel 5  
 Cochlospermum Gossepium 1  
 Cocos nucifera, Rohrzucker aus der Milch 597  
 Codeinbrommethylat 367  
 Co-Enzym der Zymase 404  
 Coffea rubusta 601  
 Coffeinum, Schmelzpunkt 154  
 Coix lacryma, Samen-Öl, Konstanten 549  
 Colle rapide 621  
 Colocasia 29  
 — antiquorum 29  
 Colombowurzel, Fälschung 79  
 Compositae 40  
 Coniniumjodide, isomere 378  
 Conium maculatum, Zuckergehalt der Wurzel 5  
 Coniumalkaloide, Trennung 377  
 Conovalia rhusiosperma 92  
 Convolvulaceae 44  
 Corned Beef, mehlhaltiges 574  
 Cornutin, Bestimmung in Secale cornutum 59  
 Cortex Cascarae sagradae, Gewinnung 105

Cortex Chinae, Bestimmung des Alkaloidgehaltes 109  
 — — — Chinins 110  
 — — falsche 108  
 — — Rotfärbung 108  
 — Frangulae, neue Verwechslung 105  
 — Wertbestimmung 106  
 — Granati, Bestimmung des Alkaloidgehaltes 80  
 — Simarubae 116  
 Corydalisalkaloide 878  
 Corynanthe macroceras, falsche Yohimberinde 118  
 Cotarnin, salzsaures, Doppelsalz mit Eisenchlorid 369  
 Cotoïn, Nachweis in der Cotorinde 77  
 Cotorinde, Cotoïn-Nachweis 77  
 Cotorinden-Kennntnis 77  
 Crème-Torte, Vergiftungen durch dies. 658  
 Creolin, billige Ersatzprodukte 440  
 Cresolum purum liquefactum Noerdlinger 295  
 Croton-Arten 7. 56  
 — oblongifolius 9  
 — Tiglium, Kino von dems. 56  
 Cruciferae 45  
 Cruciferen, Bau und Differenzierung der Samen 45  
 Crypten 386  
 Cryptomeria japonica, äth. Öl ders. 886  
 Cucurbitaceenfrüchte, Änderungen in der Zusammensetzung 589  
 Cumarin, Nachweis auf Vanille oder in Vanilleextrakt 88  
 Cupressaceae 46  
 Cupressus Lambertiana, Öl der Blätter 887  
 Curacaoöl 72  
 Curaril 76  
 Curarni 76  
 Cyankalium, Widerstandsfähigkeit bei der Verwesung 656  
 Cyanophyceen 23  
 Cyanwasserstoff, Bestimmungsmethoden 276  
 — Nachweis durch Phenolphthalin 276  
 — Verhalten gegen einige Alkaloide 420  
 — Vorkommen in den Gynocardiasamen 85  
 Cyanwasserstoffbildendes Glycosid in den Blättern von Sambucus nigra 89  
 Cynoglossum officinale, Zuckergehalt der Wurzel 5  
 Cypressenöl 837.

## D.

Dracaena Draco 1  
 Dacryodes hexandra 84  
 Dahlemer Doppeltopf 184  
 Dampfperkolator, neuer 140  
 Darminhalt, normaler, Giftigkeit 470  
 Datura alba, mydriatisch wirkende Alkaloide der Samen 372  
 — Stramonium, Verteilung des Alkaloids 118  
 Daturaarten, mydriatisch wirkende Alkaloide 372  
 Decocta, haltbare 428  
 — konzentrierte des Handels, Unsicherheit 429  
 Dentaria enneophylla 46  
 Derrid 92  
 Derris elliptica 92  
 Desinfektion mit Formaldehyd 256  
 Desinfektionsmittel aus Chlornaphthalin, Herstellung 817  
 Destillationsapparat 186  
 — zur Bestimmung flüchtiger Körper 188  
 Dextrin, Nachweis im Honig 598  
 Dextrine, Einwirkung der Chromsäure 286  
 — reduzierende, Bestimmung 486  
 Diäthylmalonylkarbonyldiharnstoff, Darstellung 281  
 Dialkylbarbitursäuren, Darstellung 281  
 Dialkyliminobarbitursäuren, Darstellung 281  
 Dialkylmalonylguanidin, Darstellung 281  
 Dialkylmanolyl-p-phenetidin, Darstellung 315  
 Diamine, neue Synthese 268  
 Diastase, physikalisch-chemische Untersuchungen 408  
 Diastasen, Ursache der Weinkrankheiten 619  
 Diastatische Kraft, Bestimmung 286  
 Diazoreaktion, Ehrlichsche, Ersatz durch die Methylenblaureaktion 458  
 Dicotylen, Heterorhizie 4  
 Digalen 386  
 — Ersatzmittel des Digitalisinfuses 386  
 Digitalis lutea, Zuckergehalt der Wurzel 5  
 — purpurea, Fundorte 5  
 — — Zuckergehalt der Wurzel 5  
 Digitalisblätter, eingestellte 115  
 — mikroskopische Prüfung 115  
 Digitalisglykoside 885  
 Digitalisgruppe, lokalanästhesierende Wirkung 885



Digitalisinfusum, Digalen als Ersatz-  
 mittel 386  
 Digitalispulver, Verfälschung durch  
 Inula Conyza 42  
 Digitonin, amorphes, Darstellung 386  
 Digtoxinum solubile Cloëtta (Di-  
 galen) 386  
 Dihydrocodeinon 371  
 Dijodhydroxypropan 289  
 Dika-Fett 549  
 Dimethylpyroarsinsäure 283  
 Dimethylsulfat bei der Esterbildung  
 231  
 Dionin, Unterscheidung vom Kodein  
 369  
 Dioscorea bulbifera 9  
 Diosmaceae 47  
 Diphenylamin zur Erkennung von  
 Nitraten 178  
 — als Reagens für Nitrite, Nitrate  
 und Chlorate 315  
 Diphenylaminreaktion zum Nachweis  
 von Salpetersäure 177  
 Diphenylhydrazone der l-Arabinose  
 und der Xylose 289  
 Diploicia canescens 68  
 Diploicin 68  
 Diplorrhynchus Mosambicensis 17  
 Dipterocarpaceae 50  
 Dipterocarpeen, Sekretblätter des  
 Holzes 50  
 Diuretikum »Barutin«, Untersuchung  
 279  
 — Prüfung 278  
 Djenoe 92  
 Dörrobst, geschöntes 590  
 Dondrographa leukophaea 70  
 Doppeltopf, Dahlemer 184  
 Doronicum-Arten 40  
 Dornsee 107  
 Douts 548  
 Dreifuß, verstellbarer 134  
 Dried Milk von Irven, Zusammen-  
 setzung 528  
 Drogen, bemerkenswerte Erscheinun-  
 gen 1904 1  
 — Extraktionsmethoden 416  
 — Farbenreaktionen vermittlels Mi-  
 neralsäuren 2  
 — homogene Massen 416  
 — Olivenkerne als Fälschungsmittel 4  
 — mit Schwefelsäure Rotfärbung  
 gebende 2  
 — Verfälschung 1  
 — Verpackung ausländischer 1  
 Drogenextraktionsapparat 139  
 Druckperkolator, neuer 140  
 Dryobalanops aromatica 1.

## E.

Edamerkäse, Reifung 535  
 Edestin, Monoaminosäure dess. 267  
 Eier, Konservierung 538  
 — Verderben ders. 538  
 Eieralbumin, Monoaminosäuren 397  
 Eierlecithin aus Hühnereigelb 275  
 Eierlecithin Blattmann, Untersuchung  
 274  
 Eierkuchenpulver, Hermanns 539  
 Eieröl, Bromzahl 542  
 Eiertpulver-Extrakt, Clarks 538  
 — Triumph, Zusammensetzung 569  
 Eiersatz für Backzwecke 588  
 Eierteigwaren, Bereitung 586  
 — Beurteilung 586  
 — Zusammensetzung 587  
 Eikonogen als Reagens für Kalisalze  
 196  
 Ei-Konserven 538  
 Ei-Präparate 588  
 Eisbeutel, praktischer Verschluß 149  
 Eisen und Arsen enthaltende lösliche  
 Verbindungen, Darstellung 215  
 — Bestimmung im Blute mittels  
 Ferrometers 471  
 — — nach dem D. A. B. IV. 211  
 — — von Schwefel 214  
 — — — Silicium 192  
 — Entstehung aus Schwefel 172  
 — Nachweis kleinster Mengen 212.  
 213  
 — — in organischen Präparaten 478  
 — und Phosphorsäure, Trennung und  
 Bestimmung im Wasser 632  
 — Trennung von Aluminium 210  
 — — — Mangan und Magnesium 177  
 — — — Uran 177  
 — Vorkommen im Zitronensaft 595  
 Eisenalbuminatlösung, haltbare, Dar-  
 stellung 429. 430  
 Eisenarsenverbindung, lösliche, Dar-  
 stellung 215  
 Eisenbakterien, Vorkommen im Lei-  
 tungswasser 684  
 Eisenchlorid, Bestimmung in Liqueur  
 Ferri sesquichlorati 214  
 — Oxydationswirkungen im Sonnen-  
 licht 224  
 — und salzsaures Cotarnin, Doppel-  
 saltz 369  
 Eisenchloridlösungen, Farbenreaktion  
 214  
 Eisengehalt der Frauenmilch 518  
 — des menschlichen Kotes 469  
 — in Zuckerharnen 467  
 Eisenoxyd, Nachweis neben Eisen-  
 oxydul 213

- Eisenoxyd-Ammonium, zitronensaures, Eigenschaften** 263  
 — -Biamin, zitronensaures, Eigenschaften 263  
 — -Monoamin, zitronensaures, Eigenschaften 263  
 — -Triamin, zitronensaures, Eigenschaften 263  
 — zitronensaures, Eigenschaften 263  
**Eisenoxydul, Nachweis neben Eisenoxyd** 213  
 — -Ammonium, zitronensaures, Eigenschaften 263  
 — -Natrium, zitronensaures, Eigenschaften 263  
 — Titration durch Permanganat in Gegenwart von Salzsäure 213  
 — zitronensaures, Eigenschaften 263  
**Eisenzitrato** 263  
**Eiweiß, Bestimmung in Fäces durch Thiosinamin** 469  
 — — im Harn 456  
 — — der Lösungsfähigkeit des Pepsins 405  
 — Gewinnung aus Fischen 570  
 — Gelatine kapseln 421  
**Eiweißkörper, Bildung aus Peptonen** 398  
 — Farbenreaktionen 395  
 — abspaltbare Kohlehydrate 395  
 — Konstitution 394  
 — Bildung aus Peptonen 398  
 — von Rahm, Butter und Buttermilch und fleckiger Butter 524  
 — System 393  
 — Verhalten bei der alkoholischen Gärung 395  
 — Zustand des Schwefels 394  
**Eiweißpräparat Glidin** 570  
**Eiweißreaktion, biologische** 473  
**Eiweißsubstanz der Lupinensamen, Hydrolyse** 397  
**Eiweißsubstanzen, Einteilung** 393  
 — Farbenreaktion 253  
**Eiweißverdauung, Wirkung des Pepsins und der Salzsäure** 405  
**Ektogan, Wertbestimmung** 206  
**Elb-Kaviar** 539  
**Elemi aus Westindien** 33  
**Elephantopus scaber** 9  
**Ellagsäure, Kenntnis** 311  
**Emmentaler Käse, Bestandteile** 537  
 — -Käseerei, technisch-bakteriologische Versuche 535  
**Emplastrum Capsici** 424  
 — Lithargyri, Darstellung 422  
**Emulgen (Raphael)** 423  
**Emulsin, Vorkommen in Lathraea squammaria** 84  
**Endococcin** 69  
**Enteneigeln, chinesisches** 588  
**Entflammungspunkt einiger Pflanzenöle** 542  
**Enzym des Blutes, Wasserstoffsulphoxyd zersetzendes** 403  
**Enzyme, Einfluß des Saccharins** 306  
 — physiologische Wirkung von Ozon 162  
 — proteolytische der reifenden Samen 402  
 — tryptische in Pilzen 57  
**Enzymgehalt der Magenschleimhaut des Schweines** 476  
**Ephedrin, Synthese** 379  
**Epilobium angustifolium, Fundorte** 5  
**Erbsen, geschälte, Specksteingehalt** 581  
 — konservierte, Zusammensetzung 572  
 — unreife, Zusammensetzung 572  
**Erdalkalisalze, kolloidale** 200  
**Erdöl, Entstehung** 228  
 — pennsylvanisches 223  
**Ergotin Keller** 391  
**Ericaceae** 52  
**Erigeronöl** 387  
**Eriodendron anfractuosum** 1  
 — — Öl des Samens 550  
**Ermüdungstoxin und dessen Antitoxin** 408  
**Ernährung, Bedeutung der Fleisch- und Hefeextrakte** 567  
**Erreicht, Konservessalz** 579  
**Eryngium camprestre, äther. Öl** 388  
 — — Zuckergehalt der Wurzel 5  
**Erythrin** 70  
**Erythrodextrin, Verhalten gegen Chromsäure** 286  
**Erythroxylaceae** 53  
**Eserinöl** 380  
**Essenzen, Nachweis von Denaturierungsholzgeist** 413  
**Esßgeschirr, aufrechtbares** 651  
**Essig, grüner** 628  
 — Verwendung von Kunstweinen 621  
 — Verkehr mit dems. 626  
 — Vorkommen von Acetylmethylkarbinol 627  
**Essigsäure, Entstehung bei der alkoholischen Gärung** 247  
 — Nachweis 258  
**Ester, Vorkommen in den Früchten der Bananen** 589  
**Esterbildung mittels Dimethylsulfat** 231  
**Etiketten-Kassette »Merkur«** 149  
**Eucalyptus occidentalis** 81  
**Eucodin Riedel** 367

Eukalyptoformaldehydverbindung,  
   Herstellung 388  
 Eukalyptusöl 388  
   — Farbenreaktion 327  
   — verfälschtes 388  
 Eumydrin 372  
 Eupatorium Aya Pana 40  
   — triplinerve 40  
 Euphorbia antiquorum 9  
   — rhipsaloides 15  
   — Tirucalli 15  
 Euphorbiaceen 6, 54  
 Euphorbium 54  
   — Identitätsreaktion 54  
 Euporphin Riedel 368  
 Euprotan  $\alpha$  und  $\beta$ , Ernährungsver-  
   suche 570  
 Evonymus atropurpureus 25  
 Exalgin, Verhalten gegen Neßlers  
   Reagens 321  
 Exodin, wirksame ekkoprotische Sub-  
   stanzen dess. 319  
 Exsikkatoren mit Schutzapparat 133  
 Extrakte, Darstellung 416  
   — dickflüssige, Herstellung 428  
   — Wertbestimmung 442  
 Extraktion unter Druck 428  
 Extraktionsapparat für Drogen 139  
   — — Flüssigkeiten 139. 140  
   — — mikrochemische Arbeiten, neuer  
     139  
 Extraktionsmethoden, verschiedene,  
   für Drogen 416  
 Extractum Belladonnae, Bestimmung  
   des Alkaloidgehaltes 424  
   — Cascarae sagradae, Enthitterung  
     424  
   — Eugeniae apiculatae 424  
   — Fabarum Calabaric., Wertbestim-  
     mung 94  
   — Filicis, Gehalt an Rohfilicin 425  
   — Gentianae fluidum, Darstellung 425  
   — Hamamelidis, Darstellung 426  
   — Hydrastis Canadensis, Prüfung 426  
   — Hyocyami, Bestimmung des Al-  
     kaloidgehaltes 424  
   — Liquiritiae fluidum 426  
   — Lomatiae obliquae fluidum 427  
   — Malti cum Calc. hypophosphoros.,  
     Darstellung 427  
   — Secalis cornuti fluidum, kristalli-  
     nische Ausscheidungen 427  
   — — — kupferhaltiges 427  
   — Strychni siccum, Prüfung 428.  
  
 F.  
 Fabae Calabaricae, falsche 79  
   — — Wertbestimmung 94

Fäces, Bestimmung der Nahrungs-  
   eiweißreste mittels Thiozinamin  
   470  
   — — von Schwefel- und Phosphor-  
     säure 482  
 Fällungen, quantitative mit Ozon 162  
 Fagacid 290  
 Fagara octandra, äth. Öl 339  
 Farbstoffe, fremde, Nachweis in  
   Fetten 544. 545  
   — künstliche, Ausschüttelung aus  
     Nahrungsmitteln 488  
   — — Einfluß auf die Verdauung 392  
   — — Nachweis in Speisefetten 533  
   — Nachweis in nährenden Gebäcken  
     585  
   — — — Graupen und Reis 582  
   — — — Nudeln 585  
   — der Saracenia purpurea 82  
   — spektralanalytische Untersuchun-  
     gen 392  
 Faulbaumrinde, Blausäure abspal-  
   tende Glykoside 888  
   — Bestimmung der wirksamen Stoffe  
     106  
 Fécula de Pia 121  
 Federdruckinjektionsspritze, neue 148  
 Fenchelöl, Farbenreaktion 327  
 Fermangol 286  
 Fermente, Einwirkung auf Lecithin  
   275  
   — Nachweis mittels Vanillin-Salz-  
     säure 401  
   — oxydierende 402  
   — Sitz im Hühnerei 403  
   — Unterscheidung mittels Serum-  
     reaktionen 402  
 Ferrotyptin 315  
 Ferrocyankalium, Reaktion 277  
 Ferrosulfat, Nachweis im Kupfersulfat  
   220  
 Ferrum carbonicum für Kapselfül-  
   lungen 216  
   — citricum ammoniatum albumina-  
     tum, Darstellung 396  
   — reductum, Bestimmung des Eisen-  
     gehaltes 212  
   — — Zeretzlichkeit 211  
 Fett, Bestimmung in der Butter 526.  
   526  
   — — im Käse 536  
   — — in Kakaopräparaten 599  
   — Bestimmungsmethoden 485  
   — Bildung von Zucker aus dems. 270  
   — der Frauenmilch 517. 518  
   — geschmolzenes, Entnahme klei-  
     nerer Mengen 540  
   — der Menschenhaare 552  
   — Nachweis von Borsäure 544

Fett aus Samen Strychni 74. 75  
 Fette, ausländische 545  
 — belichtete, Reaktion 560  
 — Bestimmung des Wassergehaltes 540  
 — Bromzahl 542  
 — fermentative Spaltung 540  
 — feste, Bestimmung des spezifischen Gewichtes 540  
 — Jod und Schwefel enthaltende, Gewinnung 270  
 — Nachweis von fremden Farbstoffen 544. 545  
 — Tropfpunkt 648  
 — Synthese 269  
 — Ursache des Ranzigwerdens 539  
 — Zersetzung 539  
 — — und Ursache des Ranzigwerdens 269  
 Fettkörper, Untersuchungen 543  
 Fettprüfer für Margarine und Butter 534  
 Fettsäuren, Entstehung von milchsaurem Calcium beim Schmelzen mit Atzalkalien 268  
 — flüchtige, in Palmfetten und Butter 527  
 Fettsäure, Gewinnung von Eiweiß aus dens. 570  
 Fischfleisch, Gewichtsverlust beim Dünsten 565  
 Fischgift 565  
 Flaschenglas, Feststellung der Neutralität 156  
 Flechten der Gattung Cetraria, Nahrungsmittel aus dens. 70  
 Flechtenfarbstoffe, Nachweis 483  
 Flechtenstoffe 68. 69  
 Fleisch, Borsäuregehalt 576  
 — Chemie 562  
 — chemische Veränderungen beim Schimmeln 562  
 — -Konservierungsmittel, Zusammensetzung 578. 579  
 — Nachweis von Konservierungsmitteln 562  
 — — von Schwefliger Säure 563  
 — Salpeterbestimmung 563  
 Fleischbrot, Zusammensetzung 569  
 Fleischextrakt, Bedeutung für die Verdauung 568

Fleischextrakt, Bestimmung des organischen Phosphors 565  
 — Hydrolyse 567  
 — Liebig's 566  
 — — Fettgehalt 566  
 — und ähnliche Präparate 568  
 Fleischextrakte, Bedeutung für die Ernährung 567  
 — des Handels 567  
 — Zusammensetzung 569  
 Fleischkonserven, Herstellung 573  
 Fleischkonservenbüchse, Ursache des Auftreibens 573  
 Fleischpulver, hergestellt mittels Papayotin 564  
 Fleischsaft »Bintz«, Zusammensetzung 569  
 Fleischsolution, Lötzinn enthaltende 568  
 Fliegels Milchschnupfenprüfer 505  
 Flores chamomillae, Kultur 43  
 — — Vorkommen von Randblüten mit Pappus 43  
 — Rhoeados, Extraktgehalt 91  
 Floricinatsalbe, wasserfreie und wasserhaltige 447  
 Floricinpräparate 447  
 Florideenstärke 6  
 Fluavile der Sumatra-Guttapercha 10  
 Flüssigkeiten, Apparat zur Behandlung mit Gasen 137  
 — Behandlung mit Ozon 162  
 — Bestimmung der Transparenz 629  
 — des D. A. B. IV, spezifisches Gewicht 155  
 — Verminderung des Volumens durch Niederschläge 156  
 Fluidextrakte, Nachweis von Denaturierungsholzgeist 413  
 Fluor, Nachweis im Wein 616  
 — Vorkommen in Mineralwässern 639  
 Flußsäure-Tropffläschchen 147  
 Fockea multiflora 15  
 Foeniculum dulce, Zuckergehalt der Wurzel 5  
 Foenum graecum-Seife 435  
 Folia Belladonnae, Bestimmung des Alkaloidgehaltes 117  
 — Coccae, Bestimmung der Alkaloide 53  
 — Digitalis, mikroskopische Prüfung 115  
 — — titrat. 115  
 — Jaborandi, Alkaloidgehalt 49  
 — — Bestimmung des Pilokarpins 47  
 — Stramonii, Prüfung auf Extraktgehalt 118  
 — Uvae Ursi, Extraktgehalt 52

- Formaldehyd, atmosphärischer** 648  
 — Bestimmung 255  
 — Desinfektion mit dems. 256  
 — Einwirkung auf Hefen 626  
 — Entstehung bei der Verbrennung von Tabak 654  
 — - und Formiatbildung 250  
 — Kondensationsprodukte mit Formamid und Acetamid 263  
 — Nachweis 254  
 — — in Aqua Hamamelidis 420  
 — — sehr kleiner Mengen 254  
 — — in der Milch 511, 512  
 — — in Weingeist 238  
 — und Phenol, Kondensationsprodukt 294  
 — Reaktion mit Stickstoffwasserstoffverbindungen 253  
 — Synthese 256  
 — und Tannin, Kondensationsprodukt 311  
 — in Verbindung mit Amiden einbasischer Säuren, Darstellung 299  
 — Verhalten in der Milch 512  
 — Verhalten des Vanillins 298  
 — in wässriger Lösung 251  
**Formaldehydlösungen** 251  
 — des Handels, Wertbestimmung 256  
**Formaldehydnachweis, Einfluß des Vanillins** 298, 577  
**Formalin, künstliches, Eigenschaften** 253  
 — als Konservierungsmittel in der Toxikologie 655  
 — Nachweis in der Milch 511, 512  
**Formalinmilch, Trockensubstanzbestimmung** 511  
**Formalinreaktion beim Diabetes** 457  
**Formalinseife, flüssige** 435  
**Formamid, Kondensationsprodukt mit Formaldehyd** 263  
**Formiat, neues** 247  
**Fragilin** 69  
**Fraktionierhahn, neuer** 138  
**Frauenmilch, Baudouinsche Reaktion** 518  
 — Eisengehalt 518  
 — Fettgehalt 517, 518  
 — Kaseingehalt 518  
 — Kryoskopie 519  
 — Zuckerbestimmung 507  
**Fruchtsäfte, normaler Alkoholgehalt** 591  
 — Bestimmung von Borsäure 576  
 — Herstellung im Großen 591  
 — des Jahrgangs 1906, Zusammensetzung 591  
**Fruchtsäfte, Nachweis von Abrastol (Asaprol)** 617  
 — — von Äpfelsäure 592  
 — — von Stärkesirup 592, 595  
**Fruchtsaftaschen, Beziehung zwischen Zusammensetzung und Alkalität** 591  
**Fruchtsirupe, Untersuchung und Beurteilung** 591  
**Fruchtzucker, Fällbarkeit im Harn durch Bleiessig** 468  
**Fructosurie** 468  
**Früchte, niederländisch-indische, Zusammensetzung** 590  
 — Studien über das Trocknen 590  
 — Ursprung des Farbstoffes 618  
**Fruktose, Nachweis** 285  
**Fruktin (Honig-Ersatz), Untersuchung** 599  
**Frutit, Zusammensetzung** 597  
**Fuchsinpräparate, ungefärbte, leicht lösliche** 392  
**Fucol 22, 23**  
**Füllmaschine für Dosen** 149  
**Fukose** 289  
**Fukosephenylosazon** 290  
**Fungi** 57  
**Furfurol, Vorkommen im Bier und Sake** 609  
**Fuselöl, Entstehung** 240  
 — Ursprung 240  
**Fuselöle, Bestimmung des Alkoholgehaltes** 241, 242  
**Fuselölfrage** 241  
**Futtermittel, Zersetzung durch Kleinfressen** 481  
 — Einfluß auf die Qualität des Käses 535.

## G.

- Gärkraft der Bäckerhefe** 626  
**Gärsachoroskop** 467  
**Gärung, alkoholische, Entstehung von Essigsäure** 247  
 — alkoholische, Verhalten der Eiweißkörper 395  
**Gärungsprozesse, physiologische Wirkung von Ozon** 162  
**Gärungssaccharometer, neues** 467  
 — zur Bestimmung des Vergärungsgrades 606  
**Gärungs-Saccharo-Manometer** 467  
**Galakto-Lipometer** 498  
**Galangin** 391  
**Galle des Moschusochsen** 125  
 — Untersuchungen 477  
**Gallen, technisch und pharmazeutisch verwendete** 125

- Gallenfarbstoffe, Nachweis im Harn 458  
 Gallogen 311  
 Gallusgerbsäure, Aufspaltung 308  
 Gara makwe 107  
 Garcinia turgida 9  
 Gasbehälter mit konstantem Ausfluß 136  
 Gasdruckregulator 136  
 Gasentwicklungsapparate, neue 136  
 Gasolin, Eigenschaften 224  
 Gasparinia elegans 69  
 Gasrömer 136  
 Gasteiner Thermen, Radioaktivität 640  
 Gasterolobium bidens 10  
 — polystachyum 10  
 Gease 108  
 Gebäcke, nährende, Nachweis von Farbstoffen 585  
 Gefäß zur Aufbewahrung hygroskopischer oder Kohlensäure anziehender Stoffe 147  
 Gefrierpunktbestimmungsapparat 131  
 Gein 108  
 Gelatine, Apparat zum Lösen und Filtrieren 139  
 — Blutstillende Wirkung 399  
 — flüssige, Darstellung 399  
 — Hydrolyse 399  
 — hydrolytische Spaltungsprodukte 398  
 Gelatinekapseln 421  
 Gelatose und Silbersalze, Präparat aus dems. 400  
 Gemüsekonserven, gefärbte 573  
 — Nachweis von Kupfer 572  
 — verdorbene 572  
 Gentianarin 62. 388  
 Gentiana lutea, Bestandteile 62  
 Gentianaceae 61  
 Gentienin 60  
 Gentiin 60  
 Gentiopikrin 62. 386  
 Genußmittel, Reinheitsnormen 481  
 Geraniumöl, Farbenreaktion 328  
 Geraniumöle, verfälschte 339  
 Gerbstoff, Bestimmung im Wein 615  
 — im Fruchtfleisch des Obstes 588  
 — sichere Bestimmung 309  
 Gerbstoffforschung 308  
 Geropigas 620  
 Gerste, Beurteilung 611  
 — Extraktbestimmung 611  
 — geschwefelte, Grütsen und Graupen aus ders. 590  
 Geschirre, bleiglasierte 650  
 Getränk, bierartiges alkoholfreies, Herstellung 610  
 Getränke, alkoholfreie, Zusammensetzung 596  
 Getreide, trunkenes 580  
 Gewichte aus Bergkristall 130  
 Gewürze, Charakterisierung 608  
 — Normen 603  
 Gewürznelken, gemahlene, Verfälschungen 604  
 Gheddawachs 647  
 Gießflasche mit Ablaufvorrichtung 147  
 Gift der Bienen 124  
 Giftflaschen, eigenartige Bezeichnung 147  
 Giftigkeit des normalen Darminhaltes 470  
 Giftpflanzen Westaustraliens 10  
 Gingergrasöl 340  
 Ginkgo biloba, Harzgänge 121  
 Glaseptic 149  
 Glashähne, anschmelzbare 145  
 Gliadin des Weizenmehles, Zusammensetzung 583  
 Glidin, Eiweißpräparat 570  
 Globuli, Darstellung 441  
 Gloriosa superba 9  
 Gluck-Gluck 539  
 Glühschiffchen aus reiner Magnesia 130  
 Glukuronsäure, Bestimmung im Harn 458  
 Glutamin 267  
 Glutenbestimmung im Mehl 582  
 Glyceria fluitans 579  
 Glykogen, Chloracetylierung und Molekulargröße 288  
 Glykosamin, Nachweis 285  
 Glykose, Bestimmung im Harn 465. 466  
 — Einfluß anorganischer Substanzen auf deren Drehung 284  
 Glykosid, blausäurelieferndes, in Sambucus nigra 37. 39  
 — Cyanwasserstoff bildendes, in den Blättern von Sambucus nigra 39  
 Glykoside, Blausäureabspaltende, der Kirschlorbeerblätter und der Rinde des Faulbaumes (Prunus Padus) 388  
 — der Digitalisgruppe 385  
 — Wanderungen in den Pflanzen 388  
 Glycerin, Bestimmung, direkte Methode 242  
 — — in Seifen 644  
 — — in Unterlängen 644  
 — vergleichende Bestimmungen 242  
 — Phosphorsäureester dess. 244  
 Glycerinphosphorsäure, natürliche und synthetische 245  
 Glyzerophosphate des Chinins 365  
 — Prüfung 245  
 — saure 244  
 Gold, Bestimmung 220. 221

Gold, Trennung vom Iridium 222  
 — — von anderen Metallen 220  
 — — von Palladium 222  
 — — — Platin 220. 222  
 — — — Rhodium 222  
 Goldkorn, neues Nährmittel 570  
 Gommier 84  
 Gonosanharu 458  
 Goochtiigel 142  
 Gose, Zusammensetzung 609  
 Gossypol 78  
 Gossypium-Art, neue 78  
 — Capsici 424  
 — herbaceum, Samen 78  
 Gramineae 63  
 Graupen, Nachweis von Speckstein  
 und Farbstoffen 581. 582  
 — aus geschwefelter Gerste 580  
 — Specksteingehalt 581  
 — Talkum u. Tonerde auf dens. 580  
 Grindelia robusta, Untersuchungen 41  
 Grützen aus geschwefelter Gerste 580  
 Guacamphol, Prüfung 297  
 Guadeloupe-Jaborandi 49  
 Guajakoleiweißverbindung, Darstel-  
 lung 596  
 Guajakol-Kampfersäureester, Prüfung  
 297  
 Guajakreaktion des Blutes 472  
 — der Milch 515  
 Guayule-Kautschuck 16  
 Guinagutta 10  
 Guinalban 10  
 Guinalbanan 10  
 Guinafluavil 10  
 Gummasen, Stickstoffnachweis 402  
 Gummi des Aprikosenbaumes 23  
 — arabicum, Einfluß der Aldehyde  
 auf das Oxydationsferment 509  
 — — Einwirkung auf Morphinum 365  
 — vegetabilisches, Ursprung 19  
 Gummienzyme (Gummasen) Stickstoff-  
 Nachweis 402  
 Gummikrankheit des australischen  
 Zuckerrohre 63  
 Gurjunbalsam, Farbenreaktion 35. 328  
 — Gewinnung 50  
 — ostindischer 51  
 Guttapercha von Deutsch-Neu-Guinea,  
 Bestandteile 10  
 — Kohlenwasserstoffe aus ders. 14  
 — Kultur in den deutschen Kolo-  
 nien 16  
 — auf den Philippinen 18  
 — Sumatras, Albane und Fluavile 10  
 Guttaperchaartige Substanz im Karite-  
 harz 11  
 Gynocardiasamen, Cyanwasserstoff-  
 gehalt 85

Gynocardin 388  
 Gypsophila-Saponin 40

## H.

Haarfärbemittel, Metolhaltige 650  
 — Nachweis von p-Phenylendiamin  
 650  
 — p-Phenylendiamin 649  
 Hacksaal 578  
 Haematoporphyrinprobe 667  
 Hämin, Formel 401  
 Häemocyanin 401  
 Halogenalkyle, Darstellung 228  
 Halogenide, Einwirkung von Per-  
 sulfaten 176  
 Halphensche Reaktion 543  
 Hamamelisextrakt, Darstellung 426  
 Hammel- u. Rindertag, Viskosität 561  
 Handsieb 150  
 Hanföl, Entflammungspunkt 542  
 Hansa-Konservessalz 579  
 Hardwickia binata, Balsam ders. 340  
 Harn, Analyse 452  
 — Ausscheidung der Alkalien und  
 Erdalkalien 454  
 — — und Nachweis von  $\beta$ -Naphтол  
 462  
 — Bestimmung von Aceton 455  
 — — des Eiweißes 456  
 — — von Glykose 465. 466  
 — — der Harnsäure 459  
 — — volumetrische, der Harnsäure,  
 der Purinbasen und der Eiweiß-  
 körper 459  
 — — des Indikans 461  
 — — der Krotensäure 461  
 — — von organisches gebundener Phos-  
 phorsäure 454  
 — — des Purins mittels Purinometer  
 459  
 — — des Zuckers 464  
 — — — mit Fehlingscher Lösung  
 464  
 — — — gasometrische 467  
 — — — jodometrische 464  
 — — — nach der Pavy'schen Am-  
 moniakkupfermethode 465  
 — — — neue Methoden 466  
 — — — Chlors 453. 464  
 — Chromogen des Skatolroths 468  
 — Eisengehalt der Zuckerharne 462  
 — Ersatz der Diazoreaktion 453  
 — Fällbarkeit des Fruchtzuckers  
 durch Bleiessig 468  
 — Formalinreaktion bei Diabetes-H.  
 457  
 — Gärungssaccharometer 467  
 — Gmelinsche Reaktion 458

- Harn, Hydrochinon in einem Diabetikerharn 460  
 — Kaliumsalze dess. 454  
 — Nachweis von Acetessigsäure 455  
 — — — Aceton 455  
 — — — Albumosen 456  
 — — — Gallenfarbstoffen 458  
 — — — Indikan 461  
 — — — Salizylsäure 462  
 — — — Zucker durch Gärung 464  
 — — — — ohne Reagens 464  
 — Nylandersche Zuckerreaktion 468  
 — Orcinreaktion für den Zuckernachweis 468  
 — organischer Phosphor enthaltender 464  
 — Pentosenachweis 468  
 — Pyramidonharn 462  
 — Reaktion 462  
 — stickstoffhaltiger Bestandteil 460  
 — Vorkommen eines Eiweißabkömmlings 457  
 — — von stickstoff- und schwefelhaltigen Säuren 460  
 Harnacidität 452  
 Harnniederschläge, Färbung 452  
 Harnsäure, Bestimmung im Harn 459  
 Harnsedimente, Färbung und Konservierung 458  
 Harnstoff, Bestimmung, Folinsche 460  
 — — mittels Natriumhypobromit 459  
 Harz, Bestimmung in Seifen 645  
 — von *Hopea odorata* 51  
 — des Mikindani-Kautschuck aus Deutsch-Ostafrika 17  
 — von *Pinus longifolia* 20  
 Harzbalsam von *Abies amabilis* 20  
 Harze, Bestimmung des Wassergehaltes 540  
 — Veränderung der Konsistenz 539  
 Harzkäsereifung 536  
 Heber, Reformsaug-H. 145  
 Hederichöl, Entflammungspunkt 542  
 Heerabol-Myrrha 33  
 α-Heerabo-Myrrhol 33  
 β-Heerabo-Myrrhol 33  
 α-Heerabo-Myrrholol 33  
 β-Heerabo-Myrrholol 33  
 Hefe, Einfluß des Formaldehyds 626  
 — Gärkraft 626  
 — Gewinnung des Zellinhaltes 59  
 — Ober- und Unterhefe 626  
 — Schwefelwasserstoffbildung ders. 626  
 — Selbstverdauung 626  
 — Vorkommen von Arginase 403  
 Hefeextrakt, Entbittern durch Oxydationsmittel 571  
 Hefeextrakte, Bedeutung für die Ernährung 567  
 Heilmittel, Herstellung aus holzgeisthaltigem Alkohol 418  
 Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens 6  
 Heilpflanzen aus Burma 9  
 — der Provinz Corrientes 10  
 Heilquellen, Radiumgehalt 640  
 Heizkörper aus reiner Magnesia 180  
 Heliotropium Indicum 9  
 Helleborus niger, Fundorte 5  
 — viridis, Fundorte 5  
 — Arten, Anatomie der Wurzel 4  
 Heptadecylsäure, natürlich vorkommende 250  
 Herba Conii 121  
 — — Vorkommen von Kristallen 121  
 — Hyoscyami, Bestimmung des Alkaloidgehaltes 119  
 — Sani culae 46  
 Herkules-Kristall 578  
 Hermannia depressa 120  
 Hesperideenöle 341  
 Heterodera radicola Greef, Gallenbildung 4  
 Heterorhizin der Diptotylen 4  
 Hevea Brasiliensis, Öl des Samens 546  
 Hexamethylenetetramin, Ammoniumverbindungen dess. 320  
 Hexosen, Saccharinbildung 284  
 Hieronyma alchorneoides 6  
 Himbeer-Rohsäfte 1905er 592  
 Himbeersaft, Beurteilung 593  
 — Darstellung unter Verwendung von Reinhefe 592  
 — Kenntnis u. Beurteilung 592. 593  
 Himbeersirup, Beurteilung 592  
 Hiobstränenöl, Konstanten 549  
 Hirudin 124  
 Histidin, Konstitution 268  
 Hlata matyerii 107  
 Hodenpräparat Orchipin 412  
 Hollunderbeersaft 593  
 Hollunderblütenöl 352  
 Holzessig, Darstellung von Natriumacetat 249  
 Holzgeist, Nachweis in pharmazeutischen Präparaten 415  
 — — in Spirituspräparaten 418  
 Honig-Ersatz »Fructose«, Untersuchung 599  
 — gereinigter, Darstellung 477  
 — — Prüfung 417  
 — giftiger 598  
 — künstlicher 598  
 — Prüfung auf Dextrin 598  
 — von St. Eustatius, Untersuchung 598  
 — Untersuchung 598



Honigessig 628  
 Honigsurrogate 599  
 Hopea odorata, Harz 51  
 Hopfen, Bitterstoffe 87  
 Hühnerrei, Sitz der Fermente 403  
 Humulinsäure 87  
 Humulon 87  
 Hundspetersilie, Vergiftung durch dies. 659  
 Hydnocarpus anthelmintica, Bestandteile des Samens 85  
 — Wightiana, Bestandteile des Samens 85  
 Hydrargyrum bichloratum corrosiv., Giftwirkung 220  
 — iodatum flavum, Darstellung 203  
 — praecipitatum album, Prüfung 209  
 — suocinimidatum, Identitätsreaktionen 267  
 Hydrastis canadensis und ihr Rhizom 103  
 — — Rhizome durch Arthyrium Filix femina verunreinigt 104  
 Hydrasinsalze, Verhalten der Metalle der Platingruppe zu dens. 232  
 Hydrazone, Stickstoff-Bestimmung 816  
 — gegenseitige Verdrängung der Zuckergruppen 284  
 Hydrin 579  
 Hydrochinon in einem Diabetikerharn 460  
 Hydrogenium peroxydatum, arsenhaltiges 164  
 — — medicinale, Prüfung 163  
 Hydrosol, flüssiges des Schwefelselens 176  
 Hydroxylamin, quantitative Trennung durch dass. 176  
 Hydroxylaminsalze, Verhalten der Metalle der Platingruppe zu dens. 222  
 Hyoscyamus muticus aus Ägypten, Alkaloidgehalt 119  
 — niger, Zuckergehalt der Wurzel 5  
 Hypericumöl 343  
 Hypochaeris-Arten 40

## I.

Iboga, Studien 26  
 Iohden 233  
 Iohthylhaltige Verbindungen aus Liasschiefer 233  
 Iohthylsulfosäure, Reindarstellung 233  
 Imperatoria Ostruthium, Fundorte 5  
 Imperial Ferment Vinaire 622  
 Indakonitin 375  
 Indikan, Bestimmung im Harn 461  
 Indikator, neuer 319

Indikator aus Rotkraut 46  
 Indikatoren, Brauchbarkeit 159  
 — Theorie 474  
 Indolbestimmung 469  
 Infusa 428  
 — haltbare 423  
 — konzentrierte, des Handels, Unsicherheit 429  
 Ingwer, Kultur und Bearbeitung 603  
 Ingweröl 344  
 Inhalationsapparat, stets gebrauchsfertiger 148  
 — praktische Form 148  
 Inhalator für flüchtige Ammonverbindungen 148  
 Injektionsflüssigkeiten, neue Flasche 147  
 Insektenpulver 41  
 — Nachweis von Chromalaun und Chromgelb 41  
 Insektenpulverblüten, Untersuchung 41  
 Inula Conyza als Verfälschung von Digitalispulver 42  
 — Arten 40  
 Ipecacuanhawurzel, Kultur 112  
 Ipoh kroki 92  
 — mallaje 92  
 Iridaceae 63  
 Iridium, Trennung vom Gold 232  
 Irrigationspritze für die Kinderbehandlung 148  
 Irvingiaarten, Fett aus den Samen ders. 549  
 Iso-Artemisin 384  
 Isoborneol, Kampfer-Darstellung aus dems. 329. 330  
 Isoform, Verhalten im Organismus 233  
 Isoformgaze, Darstellung 449  
 Isolencin 97  
 Isopilocarpin, Überführung in Pilocarpin 380  
 Isopral 238  
 — äußerliche Wirkung 239  
 Isosafrol, Anlagerungsfähigkeit 328  
 Isosafrolnitrit 333  
 Isosafrolnitrosochlorid 333  
 Isosafrolvergiftung 656  
 Isostrychnin 382  
 Ito-Alolin, Nachweis der Abwesenheit 70

## J.

Jaborandi, Guadeloupe 49  
 Jaborandiblätter, Alkaloidgehalt 49  
 — Bestimmung des Pilocarpins 47  
 — des englischen Handels 48. 49  
 Japanlack 24  
 Jazonia glutinosa 40  
 Jod, Abscheidung als Kupferjodür 170

- Jod**, alkalimetrische Bestimmung 168  
 — Bestimmung kleiner Mengen Brom und Chlor 167  
 — — von Jodeyan 168  
 — — maßanalytische 168  
 — — in Quecksilberverbindungen 208  
 — Nachweis auf trockenem Wege 167  
 — Opodeldoc, Bereitung 429  
 — Resorption aus Jodkalium 171  
 — Trennung von Alkaloidsalzen 170  
 — Vasolimente, Darstellung 446  
**Jodeyan**, Bestimmung im Jod 168  
**Jodfette**, haltbare, Darstellung 270  
**Jodgorgosäure**, Synthese 307  
**Jodide**, Trennung von Bromiden und Chloriden durch Borsäure 169  
**Jodipin** 271  
**Jodkalium**, Einwirkung auf Kaliumpersulfat 197  
**Jodlösungen**, alkalisch gewesene, Titrierung mit Natriumthiosulfat 169  
**Jodnatrium**, Kristallisation aus Alkoholen 193  
**Jodoform**, Darstellung 228  
 — Einfluß von Licht und Luft 229  
 — in einer neuen Form 280  
 — Nachweis 280  
 — — in Leichenteilen 656  
 — Schmelzpunkt 154  
 — Verhalten im Tierkörper 280  
**Jodometrie**, Benzol als Indikator 160  
**Jodoxyverbindungen**, Darstellungen 294  
**Jodsalben**, geeignetes Ausgangsmaterial 446  
**Jodvasogen** 446  
**Jodzahlbestimmungen** 541  
**Johannesia princeps** 8  
**Johannisbeersträucher**, Blausäure liefernde Verbindung in dens. 107  
**Johanniskrautöl** 343  
**Jothion** 289  
**Julocroton fuscescens** 7  
**Juniperus phoenicea** 46  
 — *Sabina* 46  
 — *thurifera* 46  
  
**K.**  
**Kadinein** 344  
**Käse**, Bestandteile des Emmentaler 537  
 — Einfluß der Futterstoffe 535  
 — Emmentaler, Bildung von flüchtigen Alkaloiden durch *Bacillus nobilis* 517  
 — Fettbestimmung 536  
 — Reifung 535  
 — Rotwerden dess. 537  
 — schwarzer 537  
 — vegetabilischer aus Kamerun 537  
**Käse**, Verfärbung durch Metalle 537  
**Käserreifung**, Einfluß der Milchsäurefermente 535  
**Käserreifungsmittel** 536  
**Kaffee ohne Kaffein** 601  
 — kandierte 601  
 — Konservierung mit Harzen 602  
 — *Xylotrechus* als Schädling 112  
**Kaffeebaum**, neuer, in Zentral-Afrika 111  
**Kaffeebohnen**, Nachweis künstlicher Färbung 602  
**Kaffeeglasur** 602  
**Kajeputöl**, Farbenreaktion 328  
**Kakao-Analyse**, Anwendung der Zentrifuge 600  
**Kakaobohnen**, Asche und Alkalität ders. 600  
**Kakaobutter**, Bromzahl 542  
 — flüssiger Anteil 549  
 — Zusammensetzung 546  
**Kakaopräparate**, Bestimmung von Fett und Zucker 599  
**Kakaopulver**, aufgeschlossenes, Beurteilung 599  
 — Fettgehalt 599  
 — Prüfung 599  
**Kakaosamen**, Prüfung 599  
**Kakaoschädlinge** 599  
**Kakaoschalen** 600. 601  
**Kalabarbohnen**, Wertbestimmung 94  
**Kalabarbohnenextrakt**, Wertbestimmung 94  
**Kaliapparat**, schnellwirkender 187  
 — verbesserter 187  
**Kalilauge**, alkoholische, haltbare 197  
**Kalium chloricum**, Vergiftung durch dass. 666  
 — kreosot-orthosulfonicum 297  
**Kaliumjodat** als Titersubstanz 158  
**Kaliummanganat**, Reaktion 216  
**Kaliumnitrat**, arsenfreies 198  
 — Verhalten bei der fauligen Gärung 197  
**Kaliumperkarbonat** 198  
**Kaliumpermanganat**, Bestimmung neben Kaliumpersulfat 216  
 — Reaktion 216  
 — toxikologischer Nachweis 666  
**Kaliumpermanganatlösung**, Einstellung mittels Silbers 159  
**Kaliumsalze** im Harn 454  
**Kaliumverbindungen**, neues Reagens 196  
**Kaliumwismutjodidlösung**, Bestimmung von Alkaloiden mit dems. 358  
**Kalk**, kohlensaurer, Wirkung auf essigstichige Weine u. Moste 619

- Kalkgehalt des menschlichen Kotes** 469  
**Kalksteine, Bestimmung des Magnesiumkarbonats** 205  
**Kalkwasser von konstantem Gehalt, Darstellung** 201  
**Kalmia latifolia** 10  
**Kalmusöl, Farbenreaktion** 327  
**Kalomel vermischt mit Kalomelkristallen** 208  
**Kalomeltabletten, Sublimatgehalt** 433  
**Kamelbutter, Konstanten** 533  
**Kamelmilch, Zusammensetzung** 519  
**Kampfer, Bestimmung im Kampferöl** 432  
   — Darstellung 329, 330  
   — aus Nikotin 323  
   — künstlicher, Herstellung 323  
   — Reinigung 331  
**Kampferöl, Bestimmung des Kampfers** 432  
**Kampferphoron** 331  
**Kampfersäureester des Guajakols, Prüfung** 297  
**Kamille, Kultur** 43  
   — Randblüten mit Pappus 43  
**Kap-Aloe** 72  
**Kap-Aloin, Nachweis** 70  
**Kapocköl** 550  
**Kapseln, Darstellung aus Maisin** 421  
**Karakurte** 126  
**Karbonsäure** 292  
   — Bestimmung 292, 293  
**Kardamomen, westafrikanische** 123  
**Kariteharz, guttaperchaähnliche Substanz** 11  
**Karlsbader Salz, Zusammensetzung** 641  
**Karmin, Kupfer enthaltend** 392  
**Kartoffeln, gefrorene (Chufio) Zusammensetzung** 572  
**Kartoffelstärke, Rückbildung und Zusammensetzung** 6  
**Kasein, Bestimmung in der Milch** 503  
   — in der Frauenmilch 513  
   — hydrolytische Spaltungsprodukte 393  
   — Nachweis in Seifen 645  
   — Nitrocelluloseverbindung, Herstellung 399  
   — Spaltung mittels Ozon 393  
**Kaseinpräparat, kieselensäurehaltiges, Darstellung** 399  
**Katalase** 403  
   — der Milch 503  
**Katgut, Sterilisation** 450  
**Katheter, elastische, Sterilisation** 450  
**Kautschuk** 13  
   — Almeida-K. 15  
   — Bestimmung 12  
**Kautschuk, Erträge aus Kickxia elastica** 15  
   — Gewinnung und Handel am Amazonasstrom 14  
   — — aus Manihot Glaziovii 15  
   — Guayule-K. 16  
   — Kohlenwasserstoffe aus dems. 14  
   — Kräuter-K. 14  
   — Kultur in den deutschen Kolonien 16  
   — liefernde Liane, Clitandra Simoni 15  
   — Mikindani-K., Harz dess. 17  
   — aus Neuguinea 17  
   — auf den Philippinen 18  
**Kautschukarten, Quellungsfähigkeit** 11  
**Kautschukartiger Stoff von Nyassa** 17  
**Kautschukmisteln** 18  
**Kautschukpflanzen, neue, auf Madagaskar** 18  
**Kawa-Harz, antiseptische Wirkung** 93  
**Keratin aus Pferdehaaren** 401  
**Kesselspeisewässer, Abscheidungsprodukte** 633  
**Kickxia elastica, Kautschukerträge** 15  
**Kiefernprossenöl** 345  
**Kienöl, Nachweis im Terpentinsel** 355  
**Kieselfluorwasserstoffsäure, Verhalten zu einigen Reagentien** 192  
**Kindybol** 227  
**Kino von Croton Tiglium** 56  
**Kippescher Apparat, billiger** 135  
   — — verbesserter 135  
**Kirschbranntweine** 625  
**Kirschlorbeerblätter, blausäureabsplattende Glykoside** 333  
   — Prulaurasin dess. 339  
**Ki-urushi** 24  
**Kleber, Bestandteile** 533  
**Kobalt, jodometrische Bestimmung** 217  
**Kochgeschirre, gesundheitsschädliche** 651  
**Kochsalz, borsäurehaltiges** 576  
   — des Handels, Borsäuregehalt 576  
   — tho Seeths, neues 573  
**Kodein, Farbenreaktion** 366  
   — Konstitution 366  
   — Löslichkeit 363  
   — Unterscheidung vom Dionin 369  
**Kodeinbromäthylat** 367  
**Kodeinbrommethylat** 369  
**Kölner Pökelsalz** 579  
**Koffein, Bestimmung, neben Acetanilid** 314  
   — Reaktion 273  
**Kognak, Ätherzahl** 624  
**Kohlehydrate des Blutglobulins** 400  
   — abspaltbare Eiweißkörper 395  
   — Reaktionen 232  
**Kohlenoxyd, Bestimmung in Luft** 642

- Kohlenoxyd, Einwirkung auf Silberoxyd 642  
 — Nachweis in der Luft 642  
 Kohlenoxydvergiftungen 666  
 Kohlensäure, Bestimmung 648  
 — flüssige, Bestimmung des Luftgehaltes 191  
 Kohlensäurebäder, neue 191  
 Kohlensäuregehalt der Luft 648  
 Kohlenstoffverbindungen in der Luft 648  
 Kohlenwasserstoffe, Herstellung von Dioxyverbindungen ders. aus o-Chinonen 318  
 — aus Kautschuk und Guttapercha, Beziehungen 14  
 Kokablätter, Bestimmung der Alkaloide 53  
 — Wertbestimmung 53  
 Kokain, Ersatzmittel 379  
 Kokosfett 550  
 — Bromzahl 542  
 — Bestimmung in der Margarine 584  
 — Entflammungspunkt 542  
 — Nachweis in Butter 528. 529  
 — — in Margarine 528  
 — — fremder Öle und Fette 550  
 — — in Schweineschmalz 559  
 — Zubereitungen 550  
 Kolagranules, Herstellung 438  
 Kolatin 120  
 Kolben, geaichte, Schutzringe 145  
 Koliertrichter »Protos« 142  
 Kolloidale Schwermetallsalze, Darstellung 160  
 Kolloide 160  
 Kolophonium, amerikanisches 20  
 Kolorimeter, einfaches 182  
 Kolostrum, Zusammensetzung 520  
 Konglutin von Lupinensamen, Zusammensetzung 397  
 Koniin, Reaktionen 359  
 Koniferen, Abietene liefernde 19  
 Konserven, Aufnahme von Zinn 652  
 — Nachweis von Kupfer 572  
 Konservenfleisch, Studien 573  
 Konservessalz, einfach rötendes 579  
 — Erhaltungspulver, dreifaches, nicht rötendes 579  
 — patentiertes borfreies 578  
 — »Sinodor« 577  
 Konservierung von Abwässerproben 638  
 — von Eiern und dergl. 538  
 Konservierungsmittel, Einwirkung auf Verdauungsenzyme 574  
 — für Hackfleisch 578  
 — Macinato di Sausa 579  
 — Nachweis im Fleisch 562  
 Konservierungsmittel für Trockenmilch 579  
 — Zusammensetzung 579  
 Konservierungssalze für Hackfleisch, Zusammensetzung 578  
 Kopaifera Mopane, Früchte 86  
 Kopaivabalsam, afrikanischer 85  
 — Farbenreaktion 828  
 — reiner, Identifizierung 84  
 — Untersuchung 35  
 Kopal, Java-K. 52  
 — neuer fossiler 52  
 Kapale afrikanische 51  
 Kopalharz, künstliche Bereitung 256  
 Kopale aus Manila- und Kaurikopal, Zusammensetzung 52  
 Korianderöl, Farbenreaktion 327  
 Kornrade, Giftigkeit und Wirkung auf die Milchproduktion 489  
 Kot, Bedeutung der Mineralstoffe des menschlichen 469  
 — Bilinextraktion 469  
 — Eisengehalt des menschlichen 469  
 — menschlicher, Elementaranalyse 469  
 — Kalkgehalt des menschlichen 469  
 — Purinbasen dess. 469  
 — spezifisches Gewicht 469  
 Kotuntersuchung, Koeffizient nach Prof. Fr. Müller 469  
 Kottonöl, Farbenreaktion 547  
 Krabbenextrakt, Zusammensetzung 569  
 Kraftnähreml »Ideal«, Zusammensetzung 569  
 Krapfenpulver, Hermanns 589  
 Krackbohnen, Blausäuregehalt 93  
 Kräuter, Aufschließung 1  
 Krauseminzöl, Farbenreaktion 327  
 Krebsbutter 533  
 Krebspulver, Zusammensetzung 565  
 Kreosotalpillen, Herstellung 438  
 Kreosotpräparat, neues 297  
 m-Kresol, Herstellung aus Rohkresol 295  
 Kresol und Liquor Cresoli saponatus 439  
 — Noerdlinger 295  
 Kresole und Phenol, Unterscheidung 291  
 — Wirkung im Vergleich zur Karbolsäure 295. 437  
 Kresolseifen, Bestimmung der Fettsäuren 437  
 Kresolseifenlösungen, Prüfung 437  
 — ähnlich dem Lysol 438  
 Kresolseifenpräparat »Metakalin«, Wertbestimmung 440  
 — festes, »Metakalin« 296  
 Kresolfloresinat 447

Kronen-Krebspulver »Triumph« 565  
 Krotonsäure, Bestimmung im Harn 461  
 Kryoskopie der Milch 503. 504  
 — der Frauenmilch 519  
 Kubeben, falsche 97  
 Kühlapparat für Tiegel und andere kleine Gefäße 184  
 Kühler, Glas-K. mit Kugelmundstück 189  
 — erprobter 189  
 — mit Kugel-Innenkühlung 189  
 Kümmelöl 845  
 — Farbenreaktion 827  
 Kugelpresse 160  
 Kupfer im Karmin 392  
 — kolloidales 161  
 — und die Giftwirkung des destillierten Wassers 163  
 — Nachweis in Gemüsekonserven 572  
 Kupfersulfat, Nachweis von Ferrosulfat 220  
 Kurkuma, Nachweis im Rhabarberpulver 99  
 Kynurensäurereaktion 361

## L.

Lab, Bestimmung 476  
 — Verhalten 476  
 Labferment und die Milchverdauung 508  
 Labiatae 66  
 Lactoserve, neue Buttermilchkonserven 521  
 Lactuca muralis 42  
 — virosa 43  
 — — Fundorte 5  
 Laevulinsäure, Bildung 259  
 Laevulose, Einfluß anorganischer Substanzen auf deren Drehung 284  
 Lagerbock, praktischer 149  
 Lait dessecché de la Normandie fin Normand 523  
 Laktose, Bestimmung in Milch 507  
 — Hydrolyse, quantitative 596  
 Lallemantia als Ölplanze 67  
 Lanocerin, neuer Bestandteil des Wollfettes 271  
 Lanolin, Prüfung auf Vaseline 272  
 Larix Europaea 21  
 Lathraea squammaria, Vorkommen von Emulsin 84  
 Lathrodectes lugubris 126  
 Lauraceae 67  
 Laurus Camphora, äther. Öl aus den Blättern 847  
 Lavandula Stoechas, äther. Öl 848  
 Lavendelöl, Farbenreaktion 827  
 — Verfälschung 847

Lebermoose, äther. Öle 848  
 Leberöle, Prüfung 127  
 Lebertran, Bromzahl 542  
 — Erstarrungspunkt 129  
 — Farbenreaktion mit Salpetersäure 3  
 — optische Eigenschaften 555  
 — physikalische und chemische Konstanten 127  
 — sich bei 0° C. trübender verfälscht? 128  
 Lecanorsäure 70  
 Lecith-Albumin 275  
 Lecithan Blattmann 275  
 — Präparate 275  
 Lecithanum granulatum 275  
 Lecithin, Bestimmung 273  
 — — in den Traubenkernen und in Weinen 616  
 — Prüfung 273  
 — therapeutischer Wert 273  
 — Verhalten zu den Fermenten 275  
 Lecithine des Handels, Untersuchung 273. 274  
 Lecithol Riedel, Untersuchung 274  
 Lecitogen 276  
 Leguminosenmehle, Ausnützbarkeit 584  
 Leichenteile, Nachweis von Jodoform 656  
 Leinen und Baumwolle, Unterscheidung 649  
 Leinöl, Beurteilung 551  
 — Einfluß der Kältegrade 551  
 — Entflammungspunkt 542  
 — Nachweis in Nußöl 553  
 — und seine Verfälschungen 651  
 Leinölrinß, Begutachtung 551  
 — Prüfung 551  
 Leioscyphus Taylori, äther. Öl 848  
 Lemongrasöl, neuer Aldehyd in dems. 848  
 — Zitronellöl als Verfälschung 349  
 Lenicet 249  
 Leonhardt's Krabben-Extrakt, Untersuchung 569  
 Lepidadenia, Fett der Wightiana-Samen 546  
 Leprantha impolita 68  
 Lepranthasäure 68  
 Lepranthin 68  
 Leucaena glauca 9  
 Leuchtgasvergiftung 666  
 Leuchtspiritus, Herstellung 238  
 Leukol 621  
 Leukonin 652  
 Levisticum officinale, Zuckergehalt der Wurzel 5  
 Lexopterygium Lorenzii 24  
 Liasschiefer, württembergischer; ich-

- thyolartige Verbindung aus dems. 283
- Lichenes 68
- Lichesterinsäure 70
- Liebigs Fleischextrakt 566
- Liköre, holländische, Untersuchung 625
- Süßstoffe ders. 626
- Liliaceae 70
- Limonaden, Schleimigwerden 642
- Limonia acidissima 9
- Linaceae 78
- Linaleöle, normale rechtsdrehende 849
- Liniment. saponat. camphor. jodat. 429
- Linin 78. 74
- Linum catharticum 73
- Lipaemie 472
- Liquor aluminii aetici, Bereitung 430
- — — gelatinierter, Verflüssigung 248
- Ammonii aetici, Prüfung 249
- Cresoli saponatus, Ersatzprodukte 439. 440
- — — des D. A. B. IV, Desinfektionswert 437
- — — und Kresol 439
- — — Wirkung im Vergleich zur Karbolsäure 295. 437
- ferri albuminati, Bereitung 429. 430
- — manganati peptonati, Bereitung 430
- — oxydati saccharati neutralis, Bereitung 430
- — peptonati, Bereitung 430
- — sesquichlorati, Bestimmung des Eisenchlorids 214
- Kalii arsenicosi, Verhinderung flockiger Ausscheidungen 197
- Natrii silicici, Analyse 194. 196
- Plumbi subacetici, Darstellung auf kaltem Wege 249
- — subacetici, Gehaltsbestimmung 249
- Lithium, Nachweis 200
- Vorkommen im menschlichen Organismus 478
- Lösungen, Konzentration durch Gefrierenlassen 156
- Loganiaceae 74
- Lorbeeröl, Prüfung 271
- Lotus arabicus 89
- Luft 642
- Bestimmung von Kohlenoxyd 642
- — der Schwefligen Säure 642
- Kohlensäuregehalt 648
- Nachweis von Kohlenoxyd 642
- Luft, Vorkommen von Kohlenstoffverbindungen 648
- Lupinensamen, Hydrolyse der Eiweißsubstanz 397
- Zusammensetzung des Konglutins 397
- Lupinus albus, Monoaminsäuren aus den Keimpflanzen 97
- Lupulinsäure 87
- Lycoperdon Bovista 58
- Lycopodiaceae 76
- Lycopodium, Gehalt an Stärke und Pollenkörnern 76
- Surrogate 76
- Lysiform giftig? 440
- Lysol contra Seifenkresol D. A. B. 438

## M.

- Maceratio renalini Porci 411
- Macinato di Sausa 579
- Macis, optische Aktivität 80
- Unterscheidung von Bombay- und Banda-M. 604
- verfälschte 80
- Zuckergehalt 608
- Madotheca lavigata, äther. Öl. 848
- Magenlab, Verhalten 476
- Magenpreßsaft, Darstellung des Pepsinferments 405
- Magensaft, Apparat zur Salzsäurebestimmung 475
- Nachweis überschüssiger Salzsäure 475
- Prüfung der normalen Funktion 478
- Säurebestimmungen 478
- Wirkung des Wasserstoffsperoxyds 475
- Magensaftsekretion, Einfluß des Tees 476
- Magenschleimhaut des Schweines, Enzymgehalt 476
- Magermilch, neues Mittel zur Verbesserung 520
- Magnesia, Bildung aus Magnesiumkarbonat 204
- technische Geräte aus M. 130
- Magnesiaröhre 130
- Magnesiatiegel 130
- Magnesium, Reaktionen mit dems. 208
- Magnesiumchlorid, Entwässerung 204
- Magnesiumkarbonat, Bestimmung in Kalksteinen 205
- Dissoziation 202
- lockeres neutrales, Darstellung 204
- Magnoliaceae 77

- Maischeinfection, Untersuchungs-Ergebnisse** 624  
**Mainin, Verwendung für Pillen und Kapseln** 421  
**Maismehl, Nachweis im Brote** 584  
 — mit Sägespänen gefälschtes 583  
**Majoranöl, Farbenreaktion** 327  
**Makassar-Öl** 114  
**Mallet-Bark** 81  
**Maltose, Hydrolyse, quantitative** 596  
**Malvaceae** 78  
**Malz, Aschebestimmung** 608  
 — Bestimmung des Extraktgehalts 611  
 — für Malzkaffee 612  
 — Reform-Bäcker-M. 588  
**Malzanalyse** 611. 612  
**Malzasche, Bestimmung des Schwefelsäuregehalts** 608  
**Malzbrän, alkoholfreies, Zusammensetzung** 597  
**Malzextrakt mit Calciumhypophosphit, Herstellung** 427  
**Malzglykose aus Reis und Hirse** 597  
**Malzkaffee** 612  
**Malzoxydase** 404  
**Mandarinöl, Prüfung** 348  
**Mandeln, frische, Zusammensetzung** 589  
**Mandelöl, Bromzahl** 548  
**Mangan, Vorkommen im tierischen Organismus** 479  
**Manganum citricum ammoniatum albuminatum, Darstellung** 396  
**Mango-Öl** 549  
**Manihot Glaziovii, Kautschukgewinnung** 15  
 — — fettes Öl der Samen 56  
**Maretin** 316  
**Margarine, Bestimmung von Butterfett und Kokosfett** 584  
 — butterähnliche 584  
 — Fettprüfer 584  
 — Nachweis in Butter 529  
 — — von Kokosfett 528  
 — Unterscheidung von Butter 584  
 — Verhalten gegenüber den künstlichen organischen Farbstoffen 582  
**Maripafett, Jodzahl** 552  
**Marmeladen, Nachweis von Stärkesirup** 595  
 — Untersuchung 596  
**Marsalawein, Färbung mit Teerfarbstoffen** 619  
**Marzipanwaren, mehlhaltige, Beurteilung** 588  
**Maschinen zum Ausquetschen und Schließen von Zinntuben** 152  
**Mastigobryum trilobatum, äther. Öl** 848  
**Mate** 28  
**Medizinalpflanzen, interessante 1**  
**Mehl, entbittertes, aus Roßkastanien** 584  
 — Feinheitsbestimmung 583  
 — Glutenbestimmung 582  
 — Konservierung durch Kälte 583  
 — Nachweis von Sägespänen 584  
**Mekonsäure, Verhalten bei der Opiumprüfung** 87  
**Mel depuratum, Darstellung** 417  
 — — Prüfung 417  
**Melanthaceae** 78  
**Mellins-Food, Zusammensetzung** 569  
**Melonenkerne-Öl** 552  
**Meliiform** 256  
**Melissa Calamintha, äther. Öl** 349  
**Melissenöl, Farbenreaktion** 327  
**Melken, antiseptisches** 491  
**Melkverfahren, Einfluß auf die Zusammensetzung der Milch** 490  
 — Hegelundsches, Einfluß auf Milchabsonderung 490  
**Menispermaceae** 79  
**Mennige, volumetrische Bestimmung von Bleiperoxyd** 219  
**Menschenhaare, Fett ders.** 552  
**Mentha piperita L., Fundorte** 5  
**Menthol, Dehydratation** 331  
 — Schmelzpunkt 155  
**Mesotan-Ausscheidungen** 303  
**Metakalin** 296  
**Metalle und Bier** 608  
 — Einfluß auf die Hydrolyse des Rohrzuckers 285  
 — kolloidale, Darstellung 161  
**Metallfermente** 160  
**Metallkolloide, beständige, Darstellung** 160  
**Metanikotin, Reduktion mit Natrium und absolutem Alkohol** 374  
**Metapilokarpin** 380  
**Metaplasma, neuer Verbandstoff** 449  
**Methylalkohol, Anwendung zur Darstellung pharmazeutischer Präparate** 413  
 — Nachweis 235  
 — — in Spirituspräparaten 236. 237  
**Methylarsensäure, Alkaloidsalze** 360  
**Methylenoxyvitinsäure, Darstellung** 312  
**Methylensalicylessigsäure** 304  
**Methylnaphthol, Darstellung** 317  
**Methylnataloömodin** 383  
**Methylpentosane, Bestimmung neben den Pentosanen** 487  
**Methylotannin** 310  
**Metholhaltige Haarfärbemittel** 650  
**Micranda elata** 7

- Micranda siphinioides** 8  
**Midzu-Ame** 597  
**Mikindani-Kautschuk, Harz dess.** 17  
**Milch, Acidität** 506  
 — **Aldehydzahl** 512  
 — **Analyse** 492  
 — **einfache Analyse** 494  
 — **rasche Analyse** 494  
 — **antiseptisches Melken** 491  
 — **Bakteriengehalt** 517  
 — **Bakteriologie** 516  
 — **bakteriologische Untersuchungen** 517  
 — **Beeinflussung der Zusammensetzung** 489  
 — **Bestimmung des Laktosegehaltes** 507  
 — — **des Milchwuckers** 506  
 — **Bildung von flüchtigen Alkaloiden durch *Basillus nobilis*** 517  
 — **Biochemie** 506  
 — **biologische und biochemische Studien** 492  
 — **Butterfettbestimmung** 499  
 — **chemische Analyse und Kryoskopie** 503. 504  
 — **chemische Sterilisierung** 515  
 — **Einfluß der Aldehyde auf die Oxydationsfermente ders.** 509  
 — — **des Asparagins auf die Erzeugung** 489  
 — — **der Brunst** 490  
 — — **des Melkverfahrens auf die Zusammensetzung** 490  
 — — **der Mineralstoffe der Nahrung** 489  
 — — **des Erhitzens** 516  
 — **elektrisches Leitvermögen** 502  
 — **fettarme, Fettbestimmung** 500  
 — **Fettbestimmung** 498. 499  
 — — **nach Gottlieb Röse, Fehlerquelle** 498  
 — — **neue Methoden** 497  
 — — **nach der Sinacid-Butyrometrie** 495. 496. 497  
 — **Galakto-Lipometer** 498  
 — **Gefrierpunkt** 502  
 — **Gehalt an präformierter Schwefelsäure** 509  
 — **Gemische von Rahm und Magermilch** 492  
 — **Guajakreaktion** 515  
 — **Halbbarkeitsprüfung** 491  
 — **Hegelsches Melkverfahren** 490  
 — **hygienische Untersuchungen** 491  
 — **Kaseinbestimmung** 508  
 — **Katalase ders.** 508  
 — **keimfreie** 491  
 — **keimtötende Eigenschaft ders.** 491  
**Milch, kondensierte, Analyse** 522  
 — **Konservierung durch Chemikalien** 518. 514  
 — — **durch Wasserstoffsperoxyd** 518. 514  
 — **Konservierungsmittel für Trockenmilch** 579  
 — **Korrekturen bei der Milchzuckerbestimmung** 507  
 — **Kryoskopie** 504  
 — **mechanisch bearbeitete, Fettbestimmung** 499  
 — **Mindestfettgehalt** 489  
 — **Nachweis von Ammoniak** 509. 510  
 — — **des Entrahmens** 500  
 — — **von künstlicher Färbung** 505  
 — — — **Formalin** 511. 512  
 — — — **Rohrzucker** 508  
 — — **der Wässerung** 500. 503  
 — — **von Wässerung mittelst Refraktometer** 502  
 — — — **Wasserstoffsperoxyd** 515  
 — **Nährwert sterilisierter** 516  
 — **Nitratreaktion mit Diphenylamin** 501  
 — — **zum Nachweis der Wässerung** 501  
 — **osmotischer Druck und elektrisches Leitungsvermögen ders.** 505  
 — **pasteurisierte, Untersuchung** 515  
 — **Pasteurisierung** 515  
 — **physikalische Konstanten** 501  
 — **physikalische Untersuchungs-Methoden** 502  
 — **refraktometrische Untersuchung** 502. 503  
 — **salzig-bittere** 517  
 — **Schmutzbestimmung** 505  
 — **Sinacid-Butyrometrie** 495. 496. 497  
 — **spezifische Wärme** 505  
 — **Sterilisierapparat** 515  
 — **süße, kondensierte** 522  
 — **trockene, Zusammensetzung** 523  
 — **Trockensubstanz der Formalin-M.** 511  
 — **Übergang des Nahrungsfettes in dies.** 489  
 — **Unlöslichwerden der Phosphate** 510  
 — **Untersuchung mittelst Aceton** 499  
 — — **geronnener** 495  
 — **neues Untersuchungsverfahren** 494  
 — **Unverträglichkeit m. Chlorcalcium** 510  
 — **Veränderung durch Verunreinigung mit Kupfer** 511  
 — **Verhalten des Formaldehyds** 512  
 — — **zu fuchsin-schwefeliger Säure** 511  
 — **viskosimetrische Reaktion** 504



- Milch, Vorkommen von Nitraten 501  
 — Vorkommensmilch 489  
 — der württembergischen Molkeereien 492  
 — verschiedener Zitsen, Zusammensetzung 490  
 — zuckerfreie, Herstellung 520  
 — Zusammensetzung und Analyse 492  
 Milcherzeugnisse, Zusammensetzung 522  
 MilCHFettbestimmungs-Apparat, verbesserter nach Gottlieb-Röse 498  
 MilCHFleischextrakt Eberhard, Zusammensetzung 569  
 Milchgerinnung, Verhinderung 517  
 Milchpipette für Blutuntersuchungen, Reinigung 470  
 Milchpräparat, kefirähnliches 523  
 Milchproben, Präservierung 498  
 Milchproduktion, Beeinflussung 489  
 — Giftigkeit der Kornrade und ihre Wirkung 489  
 Milchpulver 523  
 — Analyse 522  
 — Zusammensetzung 522  
 Milchsäure, Gewinnung 258  
 — im tierischen Organismus 258  
 Milchsäurebakterien, Empfindlichkeit 517  
 Milchsäurefermente, Wirkung auf die Käseerzeugung 535  
 Milchsäureprobe, neue 475  
 Milchschnitzprüfer, Patent Fliegel 505  
 Milchsekretion, Einfluß von Reizstoffen auf dies. 489  
 Milchserum, Refraktion 504  
 Milchsterilisierapparat von A. Kobrak 515  
 Milchverdauung und das Labferment 508  
 MilChzucker, Bestimmung in der Milch 506  
 — — — — — Korrekturen 507  
 — Herstellung und Raffinierung 286  
 — Nachweis von Rohrzucker 508  
 Mimosaceae 79  
 Mineralien, radioaktive 218  
 Mineralöle, Anwendung zur Bestimmung des Erhitzungsgrades von Ölen 542  
 — Flammpunkt 648  
 — Gewinnung von wachsartigen Paraffinen aus dens. 227  
 — Reinigung der sulfonierten Schwefelverbindungen 280  
 — Viskositäts-Bestimmung 649  
 Mineralwässer, bündnerische 641  
 — Reinheit 638  
 Mineralwässer, Radioaktivität 639. 640  
 — Vorkommen von Fluor 639  
 Mirbelia racemosa 10  
 Mixtura sulfurica acida, Bestimmung der freien u. gebundenen Schwefelsäure 418  
 Mohnkultur in Deutsch-Ostafrika 86  
 — in den Vereinigten Staaten 86  
 Mohnöl, Bandouin-Reaktion 553  
 — Entflammungspunkt 542  
 Mohrrübe, Alkaloid ders. 379  
 Molkeereiwasser, Klärung 638  
 Monguntia, für feinere Wurstaarten 579  
 Monoaminosäure des Edestins 267  
 Monoaminosäuren des kristallisierten Eialbumins 397  
 Monosammonium-Eisenoxyd, zitronensaures, Eigenschaften 263  
 Monomethylarsinsäure, Acidimetrie 282  
 Moorerden, Radiumgehalt 640  
 Morphenolderivate 369  
 Morphin und seine Alkyläther, Bromalkylate 367  
 — Bestimmung im Opium 86. 87  
 — Einwirkung des arabischen Gummis 365  
 — Farbenreaktion 366  
 — Konstitution 366  
 — Nachweis von Oxymorphen 366  
 — — — — — toxikologischer 657. 658  
 — Reaktion 366  
 Morphinbromäthylat 367  
 Morphinbrommethyleat 367  
 Morphinderivate 366  
 Morphinglykosurie 366  
 Morphinverbindung, neue »Codeinbrommethyleat«, Darstellung 369  
 Moschusochsen, Galle 125  
 Most, Einwirkung der schwefeligen Säure 616  
 Moste, essigstichige, Wirkung von kohlensaurem Kalk 619  
 — des Jahrgangs 1904 612  
 Mostrich 606  
 Mucilago, Gummi arabici und Mucilago Tragacanthae, Vergleiche 418  
 — — — — — mit und ohne Oxydasen 418  
 Muschelkraft, Zusammensetzung 569  
 Mutterkorn, wirksame Bestandteile 391  
 Myristicaceae 80  
 Myrrha, Heerabol-M. 33  
 — Mineralbestandteile 33  
 Myrtaceae 80  
 Myrtenol des äther. Myrtenöles 350

- N.  
 Nahrungsmittel, Bestimmung des Fettgehaltes 499  
 — »Goldkorn« aus Reiskleber, Zusammensetzung 569. 570  
 Nährsalz-Milchschokolade 571  
 Nährsalze von Winther 571  
 Naftalan, ähnliches Produkt 228  
 Nahrungsfett, Übergang in die Milch 489  
 Nahrungsmittel, Ausschüttelung künstlicher Farbstoffe 488  
 — Bestimmung von Salizylsäure 487  
 — — — Schwefel- und Phosphorsäure 482. 483  
 — — — der Schwefigen Säure 481  
 — — — stickstoffhaltigen Substanz 486  
 — elektrisches Leitvermögen 481  
 — Fettbestimmung 485  
 — aus Flechten der Gattung Cetraria, Herstellung 70  
 — konservierte 572  
 — Nachweis von Borsäure 575  
 — — — Salizylsäure, Fehlerquelle, 487  
 — Reinheitsnormen 481  
 — Wasserbestimmung 481  
 — Zersetzung durch Kleinwesen 481  
 Nahrungsmittelindustrie, Verwendung von Rübenzucker 597  
 Nahrungsmittelkontrolle im Deutschen Reiche 481  
 Naphtenseife 485  
 $\beta$ -Naphtol, Ausscheidung und Nachweis im Harne 462  
 Naphtolkampher, Dunkelfärbung 818  
 Nasturtium officinale 45  
 Nataloömodin 888  
 Nataloin, Nachweis der Abwesenheit 71  
 Natrium arsenioicum 194  
 — bicarbonicum, Wertbestimmung 194  
 — phenylpropionisaures 818  
 Natriumacetat, Darstellung aus Holzessig 249  
 Natriumbikarbonat, reines, Darstellung 157  
 Natriumkarbonat als Urtitersubstanz in der Acidimetrie 156  
 — titrimetrische Bestimmung neben Natronhydrat 198  
 Natriummethylarsinat, Verteilung im Organismus und Ausscheidung 382  
 Natriumnitrat, arsenfreies 198  
 Natriumoxalat als Urtitersubstanz in der Acidimetrie, Anwendung 156  
 Natriumperborat, Anwendung 191  
 — Darstellung 190  
 Natriumphosphat, arsenhaltiges 193  
 Natriumsalizylat und Borsäure, Unverträglichkeit 802  
 Natriumsilikat, Nachweis in Seifen 645  
 Natronhydrat, titrimetrische Bestimmung neben Natriumkarbonat 198  
 Natronwasserglas, Analyse 194. 196  
 Nebennierensubstanz, Überführung in eine haltbare reizlose Lösung 411  
 Nelken, Verfälschungen 604  
 Nelkenöl, Farbenreaktion 327  
 Neroliöl 848  
 Nervensalz, hygienisches 571  
 Nervocidin 879  
 Niederschläge, Filtration fein verteilter 155  
 Nikotin, Abspaltung von 1-Methylpyrrolidin 378  
 — Darstellung von Kampfen aus dems. 828  
 — optisches Drehungsvermögen 373  
 — Gewinnung 373  
 — kampfersaures 374  
 — Molybdänverbindung 374  
 — Reaktionen 359  
 — Synthese 373  
 Nitrate, bakterielle Zersetzung 638  
 — Bestimmung 179  
 — — im Fleische 564  
 — Diphenylamin als Reagens 815  
 — Erkennung durch Diphenylamin 178  
 Nitratreaktion mit Diphenylamin in der Milch 501  
 Nitrite, Bestimmung durch Ceroydsalze 177  
 — — im Wasser 630  
 — Diphenylamin als Reagens 815  
 Nitrobenzol, Verhalten im Organismus 291  
 Nitroglyzerinlösungen, haltbare 244  
 Nitron, gewichtsanalytische Bestimmung von Salpetersäure durch dass. 178. 179  
 Nitropropiol-Tabletten zum Nachweis von Zucker 468  
 Nitroverbindungen, Verhalten im Organismus 291  
 Normalsäuren, Titerstellung 158  
 Novargan 896  
 Novocain 805  
 Nudeln, Nachweis von Farbstoffen 585  
 Nuklease 404  
 Nuphar luteum, Zuckergehalt der Wurzel 5  
 Nußöl, Nachweis von Leinöl 553  
 Nymphaeaceae 82

## O.

- Obron, Suppenextrakt, Zusammensetzung 569  
 Obst, Gerbstoff im Fruchtfleisch 568  
 Ocimum canum 9  
 Odin, bestes flüssiges Konservierungsmittel 579  
 Öl, ätherisches von *Achillea nobilis* 332  
 — — von *Amomum mala* 333  
 — — von *Artemisia*-Arten 334  
 — — aus Baybeeren 334  
 — — aus den Blättern von *Laurus Camphora* 347  
 — — von *Cardamine amara* 335  
 — — aus Cedralaholz 336  
 — — von *Cryptomeria japonica* 336  
 — — *Cupressus Lambertiana*-Blätter 337  
 — — *Eucalyptus polybractea* 338  
 — — *Eryngium campestre* 338  
 — — *Fagara octandra* 339  
 — — *Inula graveolens* 344  
 — — *Lavandula Stoechas* 348  
 — — Lebermoosen 348  
 — — *Melissa Calamintha* 349  
 — — *Tanacetum boreale* 354  
 — — *Tetranthera polyantha* 356  
 — — *Thuja articulata* 356  
 — — der Wurzel des Benediktenkrautes 107  
 — — aus den Zweigen und Blättern des Zitronenbaumes 342  
 — fettes der Melonenkerne 552  
 — — Samen von *Calyphyllum inophyllum* 548  
 — — — von *Manihot Glasiavii* 56  
 — — aus Samen *Strychni* 74. 75  
 — — aus der Wurzel von *Polygala Senega* 98  
 Öle 524  
 — ätherische, Farbenreaktionen mit Vanillinsalzsäure 327  
 — ausländische 545  
 — welche die für Baumwollsaamenöl charakteristischen Reaktionen geben 543  
 — belichtete, Reaktion 560  
 — Bestimmung des Erhitzungsgrades 542  
 — — — Wassergehaltes 540  
 — fette, Bromaufnahme 541  
 — — Einfluß des Sauerstoffs 540  
 — — Halphensche Reaktion 543  
 — — Kreissche Reaktion 544  
 — — Sauerstoffabsorption 540  
 — — Veränderung der Konsistenz 539  
 Öle, Jod und Schwefel enthaltend, Gewinnung 270  
 — Oxydation 540  
 Oemanthal 621  
 Oenase 404  
 Oil of Ennaikulayo 340  
 Ointment of Mercuric Nitrate oder ointment nitrine der U. S. Ph. 445  
 Oleomargarin, Bromzahl 542  
 Oleum Anisi stellati, Farbenreaktion 327  
 — Aurantii, Farbenreaktion 327  
 — Bergamottae, Farbenreaktion 327  
 — cadinum 344  
 — Cajeputi, Farbenreaktion 327  
 — Calami, Farbenreaktion 327  
 — Carvi, Farbenreaktion 327  
 — Caryophyllorum, Farbenreaktion 327  
 — Cinnamomi, Farbenreaktion 327  
 — Citri, Farbenreaktion 327  
 — Citronellae, Farbenreaktion 327  
 — Coriandri, Farbenreaktion 327  
 — Eucalypti, Farbenreaktion 327  
 — florum Aurantii, Farbenreaktion 327  
 — Foeniculi, Farbenreaktion 327  
 — Geranii, Farbenreaktion 327  
 — Hydrargyri cinereum 430  
 — Hyoscyami, Darstellung 431  
 — Hyperici e herba c. flor. 343  
 — Jecoris aselli, Erstarrungspunkt 128. 129  
 — — — Konstanten dess. 127  
 — — — Prüfung 127. 128  
 — Juniperi, Farbenreaktion 327  
 — — ungarisches 344  
 — Lavandulae, Farbenreaktion 327  
 — — Verfälschung 347  
 — Lini, Prüfung 73  
 — Majoranae, Farbenreaktion 327  
 — Melissaе, Farbenreaktion 327  
 — Menthae crispae, Farbenreaktion 327  
 — — piperitae, Farbenreaktion 327  
 — Ricini, Verhalten gegenüber Balsamum peruvianum 95  
 — Rosae, Farbenreaktion 327  
 — Rosmarini, Farbenreaktion 327  
 — Sabinae 352  
 — Santali, Farbenreaktion 327  
 — Terebinthinae, Farbenreaktion 327  
 — Thymi, Farbenreaktion 327  
 Olivenkerne als Fälschungsmittel für gepulverte Drogen 4  
 Olivenöl, Bromzahl 542  
 — Entflammungspunkt 542  
 — kalifornisches, Herstellung 554

- Olivenöl, Bestimmung der Maumené-  
 schen Zahl 553  
 — Prüfung auf extrahierte Öle 554  
 — Verfälschung 554  
 Opionsäure, Kondensationsprodukte  
 818  
 Opium, Bestimmung des Morphins  
 86. 87  
 — Gewinnung 86  
 — in Deutsch-Ostafrika 86  
 — kalthaltiges 88  
 — Monographie 86  
 — norwegisches, Untersuchung 88  
 — Produktion in den Vereinigten  
 Staaten 86  
 — Verhalten der Mekonsäure bei der  
 Prüfung 87  
 Opiumbasen 365  
 Opiums manipulés 89. 90  
 Opiumsirup 440  
 Opiumsorten, bearbeitete 89. 90  
 Opiumtinktur, Darstellung 443  
 Orangenblütenöl, Farbenreaktion 827  
 Orchidaceae 82  
 Orchipin 412  
 Orchis purpurea, Zuckergehalt der  
 Wurzel 5  
 Orcinreaktion nach Neumann, Branch-  
 barkeit für die Zuckerbestimmung  
 im Urin 463  
 Orlean, falscher 6  
 Orobanchaceae 84  
 Osazone, Stickstoff-Bestimmung 816  
 Organische Substanzen, Zerstörung  
 659. 661  
 Orseille-Extrakt zum Färben und  
 Drucken 488  
 — Nachweis 488  
 — Flechten und deren Chromogene  
 70  
 Osmium, kolloidales, Darstellung  
 161  
 Ovumin 571  
 Oxalsäure, Bestimmung durch Per-  
 manganat in Gegenwart von Sal-  
 säure 260  
 — Herstellung 260  
 — neue Synthese 259  
 Oxalsäure Salze, Darstellung 260  
 Oxyaminobernsteinsäure, Synthese 266  
 Oxy morphin, Nachweis neben Mor-  
 phin 366  
 p-Oxyphenylsalizylsäure 304  
 Oxy säure ester der Alkamine, Dar-  
 stellung 371  
 Oxyurushin 24  
 Ozon, Behandlung von Flüssigkeiten  
 mit dems. 162  
 — physiologische Wirkung 162  
 Ozon, quantitative Fällungen mit  
 dems. 162  
 — Spaltung des Kaseins durch dass.  
 398

## P.

- Pachystroma ilicifolium 9  
 Palaquium oblongifolium 16  
 Palladium kolloidales, Darstellung 161  
 — Trennung vom Gold 222  
 Palmae 84  
 Palmarosaöl 340  
 Palmfett, flüchtige Fettsäuren 527  
 Palmöl, Nachweis 530  
 Pangiacae 86  
 Papaver dubium, Alkaloid dess. 91  
 Papaveraceae 85  
 Papaverinderivate, Wirkungen 370  
 Papier, chinesisches 451  
 Papilionaceae 92  
 Paprika, Beurteilung 604  
 — Sandgehalt 604  
 Paraffin, Eigenschaften 225  
 — Nachweis im Schweineschmalz 556  
 — Tropfpunkt 648  
 Paraffine, ölfreie wachsartige, Ge-  
 winnung aus Mineralölen 227  
 — Unterscheidung 226  
 Parietin 69  
 Parthenium argentatum 16  
 Pastillenformer 152  
 Pastillenstecher, neuer sechsfacher 151  
 Patschouliöl 351  
 Pausinystalia Trillesii 113  
 Pechöl, Zusammensetzung 21  
 Penicillium glaucum 562  
 Pentaolethra macrophylla 79  
 Pentosen, Nachweis im Harn 468  
 — Phloroglucin-Salzsäure-Reaktion  
 486  
 Pepsin, Bestimmung durch Titration  
 476  
 — der Verdauungsfähigkeit 405  
 — und Chymosin 406  
 — Resistenz gegen niedrige Tempe-  
 raturen 406  
 — Umwandlung in ein beständiges  
 wasserlösliches Produkt 406  
 — Wirkung bei der Eiweißverdauung  
 405  
 Pepsin ferment, Darstellung aus Magen-  
 preßsaft 405  
 Pepsinwein, Klärung 447  
 Pepton aus Rohseide, Darstellung 396  
 — Witte, Fettgehalt 566  
 Peptone 398  
 — bakterielle Zersetzung 388  
 — Bildung von Eiweißkörpern aus  
 dens. 398

- Perborate 189  
 Perchlorat, Reduktion auf nassem Wege 166  
 Perchlorate, Bestimmung in Salpeter 166  
 Perillaöl 647  
 Perkulationsverfahren, Abänderung 441  
 Perkulator, Dampf- und Druck-P. 140  
 — -Schüttelrohr 140  
 Persimmon Seed Oil, Konstanten 549  
 Persio, Nachweis 488  
 Persulfate, Bestimmung 174  
 — — volumetrische, durch Oxalsäure 174  
 — Einwirkung auf Halogenide 175  
 — elektrolytische Darstellung 174  
 — organische, Bestimmung des wirk-samen Sauerstoffes 174  
 Perubalsam und seine Fälschungs-mittel, Unterscheidung 94  
 — künstlicher 96  
 — Prüfung 94  
 — Salpetersäureprobe 3  
 — Untersuchung 85  
 — Vergiftung durch dens. 659  
 — weißer 95  
 Perugen 96  
 Pestvaccin 407  
 Petroläther, Eigenschaften 224  
 Petroleum, Bestimmung des Schwefel-gehaltes 648  
 — Nachweis im Terpentingöl 355  
 — Untersuchung 647  
 Petroleumparaffine und Schweißpa-  
 raffine, Unterscheidung 226  
 Petroselinum sativum, Zuckerhalt der  
 Wurzel 5  
 Pfeffer, blutstillende Wirkung 97  
 — schwarzer gemahlener, Prüfung  
 und Beurteilung 604  
 Pfefferminzöl, Farbenreaktion 827  
 — französisches 350  
 — sizilianisches 350  
 Pfeilgift der Lukarets 55  
 Pfeilgiftglykoside 385  
 Pferdehaare, Keratin ders. 401  
 Pflanzen, Aschenbestimmung 2  
 — brasilianische, Volksbenennungen 9  
 — officinelle, Anatomie der Wurzeln 4  
 — -Rein-Lecithan 275  
 — -Roh-Lecithan 275  
 — Wanderungen der Glykoside 383  
 Pflanzenfette, feste, Zusammensetzung  
 546  
 Pflanzenlecithin, Untersuchung 274  
 Pflanzenöle, Entflammungspunkt 542  
 Pflanzenrot, ein Orseillefarbstoff 488  
 Phaseolus lunatus 39  
 $\beta$ -Phellandren 339  
 Phenol 292  
 — Bestimmung 292. 293  
 — und Formaldehyd, Kondensations-  
 produkt 294  
 — — Kresole, Unterscheidung 291  
 Phenole, Phenylierung 294  
 — Reaktion 291  
 Phenolphthalin als Reagens auf Cyan-  
 wasserstoff 276  
 p-Phenylendiamin als Haarfärbemittel  
 649  
 — Nachweis in den Haarfärbemitteln  
 650  
 Phenylhydrazin, Reaktion mit Metall-  
 cyaniden 316  
 Philipbinde 450  
 Phloroglucin-Salzsäure-Reaktion auf  
 Pentosen 486  
 Phoradendron flavescens 10  
 — Giordanai 19  
 — Knopii 19  
 — rubrum 19  
 Phosphate, Bestimmung der Phosphor-  
 säure 183  
 — Einwirkung auf Platintiegel 221  
 Phosphor, Bestimmung in Lösungen  
 181  
 — Löslichkeit in Äther und Benzol  
 180  
 — organischer, Bestimmung im  
 Fleischextrakt 565  
 — — im Harn 454  
 — Phosphoreszenz dess. 180  
 — roter 180  
 — weißer, Nachweis im Schwefel-  
 phosphor 183  
 Phosphoröl, Phosphor-Bestimmung  
 181  
 Phosphorsäure, Bestimmung in Nah-  
 rungsmitteln, Fäces und Urin 482.  
 483  
 — organisch-gebundene, Bestimmung  
 im Harn 454  
 — Bestimmung in Phosphaten 183  
 — und Eisen, Trennung und Be-  
 stimmung im Wasser 632  
 Phosphorsäureester des Glycerins 244  
 Phosphorverbindungen, organische 246  
 Phosphorvergiftung, mikro-chemischer  
 Nachweis 655  
 Phosphorwasserstoff 182  
 — Reagens für dens. 182  
 Photoaktivität des Blutes 471  
 Phthirusa pyrifolia 19  
 — Theobromae 19  
 Phyllantus-Arten 6  
 Physcia endococcinea 69  
 Physostigmin, Konstitution 379

- Physostigminpräparat (Eserinöl) 880  
 Phytolacca dioica 1  
 Pikrinsäure, Löslichkeit 298  
 Pillen, Maisin zur Umhüllung 421  
 Pillenfertigmacher 149  
 Pillenmaschine 149. 150  
 Pilocarpinum hydrochloricum,  
   Schmelzpunkt 154  
 Pilokarpin 880  
   — Bestimmung in den Jaborandi-  
     blättern 47  
   — Darstellung aus Iso-Pilokarpin 880  
 Pilulae aloëticae ferratae, dragierte  
   482  
 Pilze, giftige 58  
   — tryptische Enzyme 57  
 Piment des Kleinhandels 605  
 Pinolin (Harzessenz), Verfälschung  
   von Terpentingöl mit dems. 355  
 Pinus Abies 20  
   — longifolia, Weichharz 20  
   — silvestris 20  
 Pinus-Arten, Terpene des Harzsaftes 20  
 Piperaceae 97  
 Piperazinmonomethylarsinat 825  
 Piperazinglyzerophosphate 824  
 Piperin, Reaktionen 359  
 Pipette, neue 144  
 Pipetten, automatische 144  
   — — Überlauf-P. 144  
   — mit Saugvorrichtung 144  
 Pirabazo 18  
 Piranhea teifoliata 7  
 Piscarol 288  
 Pittosporaceae 98  
 Pittosporin 98  
 Pittosporum floribundum 67  
   — -Arten 98  
   — -Rinden, Verwendung 98  
 Platin, kolloidales, Darstellung 161  
   — quantitative Bestimmung 221  
   — Trennung vom Gold 220. 222  
 Platinmetalle, technische Bestim-  
   mung 222  
 Platintiegel, Einwirkung der Phos-  
   phate 221  
   — Löslösen von Schmelzen 221  
 Plenulae Blaudii 484  
 Pneumo-Maxima-Thermometer 182  
 Polygala Senega, Öl der Wurzel 98.  
   546  
 Polygalaceae 98  
 Polygonaceae 99  
 Polygonum bistorta, Untersuchung  
   des Rhizoms 100  
   — tomentosum 9  
 Pomaceae 101  
 Pomeranzenschalenöl, Farbenreak-  
   tion 827  
 Pomril, Zusammensetzung 597  
 Pottwaltran, Zusammensetzung 554  
 Präparate, diätetische, Zusammen-  
   setzung 569  
   — pharmazeutische, Herstellung unter  
     Anwendung von Methylalkohol  
     418  
   — — Nachweis von halbdenaturier-  
     tem Spiritus 415  
   — — von Holzgeist 415  
   — — Prüfung auf Blei 218  
 Preiselbeeren, Vorkommen von Ben-  
   zoesäure 590  
 Preiselbeermoor, Zusammensetzung  
   596  
 Preuma latifolia 9  
 Presse kombinierte 150  
   — für Suppositorien, Kugeln und  
     Stäbchen 150  
   — — Tinkturen etc., Stöckers Uni-  
     versal Pr. 150  
 Protein-Gelatine 400  
 Protos 142  
 Protosterinsäure 70  
 Prüfungsmethoden, technische, des  
   Deutschen Arzneibuches IV 158  
 Prünellen, Vorhandensein von schwef-  
   liger Säure 590  
 Prulaurasin 889  
 Prunus Avium 28  
   — Padus 388  
   — pennsylvanica 24  
   — serotina 28  
   — virginiana 24  
 Prunusrinde, falsche 28  
 Pseudomonas vascularum Cobb. 68  
 Pterocarpus marsupium 1  
 Pulver-Misch- und -Siebmaschine  
   „Exelsior“ 151  
 Pulverkapseln, neue 150  
 Purinbasen, Bestimmung im Harn 459  
   — des Kotes 469  
 Puringruppe, Konstitution und diure-  
   tische Wirkung 278  
 Purinometer zur Bestimmung von  
   Purin im Harn 459  
 Purose, Konservensalz, Zusammen-  
   setzung 578  
 Pyknometerwaschapparat 145  
 Pyramidon, Bestimmung 828  
   — Nachweis von Antipyrin 822. 828  
   — Prüfung 822  
   — Quecksilberchloridverbindungen  
     828  
   — Verhalten gegen Neßlers Reagens  
     321  
 Pyramindonharn 462  
 Pyrazolonum phenyl-dimethylicum,  
   Schmelzpunkt 154

Pyrazolonum, phenyl-dimethylisom  
salicylicum, Schmelzpunkt 154

Pyrenol 307

Pyridin, reines, Darstellung, Eigen-  
schaften und Prüfung 324

$\alpha$ -Pyrrolidinkarbonsäure 97

### Q.

Quarz-Apparate, Widerstandsfähigkeit  
180

Quasra pedras 6

Quebracho colorado 24

Quebrachogerbstoff 24

Quecksilber, Bestimmung in Organen  
665

— — im Quecksilbersalicylat 302

— — titrimetrische 207

— kolloidales 161

— toxiologischer Nachweis 665

Quecksilberchlorid-Bestimmung in  
Verbandstoffen 448

— Giftwirkung 220

Quecksilberchlorid-Verbindungen des  
Pyramidons 323

Quecksilbercyanid-Gehaltsbestim-  
mung 276

Quecksilberjodid, Darstellung 208

Quecksilbernitratsalbe 445

Quecksilberoxyd, Verbindung mit  
Antipyrin 321

Quecksilberoxycyanid 277

Quecksilberpräcipitat, Prüfung 209

Quecksilberpräparate, leicht lösliche,  
Metalle nicht angreifende 209

Quecksilbersalbe, rote, Darstellung  
445

Quecksilbersalicylat, Quecksilber-Be-  
stimmung 302

Quecksilbersalze, elektrolytische Dia-  
soziation 207

Quecksilberverbindungen, Bestim-  
mung von Chlor, Brom und Jod  
208

Que-kep 68

Que-kien 68

Que-thank 68

### R.

Radioaktive Bestandteile der Wiese-  
badener Thermalquellen 641

— Emanation im Quellgas von Ta-  
rasp 641

— Mineralien 318

— Stoffe, Verwendung 218

Radioaktivität der Gasteiner Ther-  
men 640

— der Mineralwässer 639. 640

Radium, Vorkommen in den Krees-  
nacher Soolquellen 641

Radiumgehalt der Heilquellen und  
Moorerden 639

Radiumstrahlen, Apparate zur An-  
wendung 151

Radix Belladonnae, Bestimmung des  
Alkaloidgehaltes 118

— Gentianae 61

— Ipecacuanhae, Bestimmung der  
Extraktsubstanz 112

— — Kultur 112

— Liquiritiae, Extraktgehalt 93

— Rhei, Wertbestimmung 99

— pulv., Nachweis von Kurkuma  
99

— Saniculi 46

— Sarsaparillae 116

— Scammoniae 45

— Valerianae 122

Raffinose, quantitative Hydrolyse 596

Rahm, Nachweis von künstlicher  
Färbung 505

Rahmverdickungs- und Konservie-  
rungsmittel 523

Ranunculaceae 101

Ranunculus acer, Fundorte 5

Raphia Ruffia, als wachsaliefernde  
Palme 34

Rapsöl, Entflammungspunkt 542

Rauch, antiseptische Wirkung 644

Rauschbrandbazillen, wirksame Stoff-  
wechselprodukte 407

Reagensgläser, neue Form 132

Reagensglasgestell mit Tafel und  
Rückwand 133

Reagensglashalter, praktische 133

Reaktionen in flüssigem Ammoniak  
176

— von Salzen in nichtwässrigen  
Lösungen 156

Refraktometer, Anwendung bei der  
Bieranalyse 607

Reform-Bäcker-Malz 593

Reformsaugheber 145

Regenwasser, Untersuchung 638

Reis, Nachweis von Speckstein und  
Farbstoffen 533

— polierter 532

— Specksteingehalt 531

— -Ame, Zusammensetzung 533

Reisöl, Eigenschaften und Verwertung  
554

Reisstoffe, Einfluß auf die Milch-  
sekretion 439

Rhabarber, Unterscheidung von Rha-  
pontik 99

Rhabarberpulver, Kurkuma-Nachweis  
99

**Rhamnaceae** 105  
**Rhapontik**, Unterscheidung vom Rhabarber 99  
**Rhapontikwurzel** 99  
**Rhizoma Hydrastis canadensis**, Verfälschungen 108. 104  
 — *Polygoni bistort.*, Untersuchung 100  
 — *Zingiberis* und *Rhizoma Zedoariae*, Differenzialdiagnose 128  
**Rhizophora manglea**, Fluidextrakt aus der Rinde 427  
 — *mucronata* 1  
**Rhodankalium**, Farbenreaktion mit Eisensalzen 277  
**Rhodanwasserstoffäure**, Nachweis im Speichel 477  
**Rhodoese** 289  
**Rhodium**, Trennung vom Gold 222  
**Rhodophycin** 69  
**Rhus acuminata** 647  
 — *succedanea* 647  
 — *sylvestris* 647  
 — *verniciifera* 24. 647  
**Ribesiaceae** 107  
**Riechstoffe**, neue Klasse 826  
 — des Weines und des Weinbrandes 618  
**Rinder- und Hammeltalg**, Viskosität 561  
**Rindergalle**, Untersuchungen 477  
**Rizinin** 57. 381  
**Rizinusöl**, Bromzahl 542  
 — Inhaltsstoffe und wirksame Bestandteile 554  
 — optische Eigenschaften 555  
 — Entflammungspunkt 542  
 — Verfälschung mit Baumwollsaamenöl 555  
**Risnussamen** aus Deutsch-Ostafrika 57  
 — von St. Eustatius 57  
**Rococella-Arten** 70  
**U-Röhren**, neue Form 137  
**Röhrenwachs »Kindybal«** 227  
**Rohrzucker**, Einfluß der Metalle auf deren Hydrolyse 285  
 — Inversion bei Gegenwart von Milchbestandteilen 508  
 — Nachweis in Milch und Milchsucker 508  
**Rohrzuckergehalt** officineller Wurzeln 5  
**Rohseide**, Darstellung von Pepton 398  
**Rohsucker**, aus Indien, Zusammensetzung 597  
**Rotweinkouleur**, Zusammensetzung 622

**Romarin** 571  
**Rosa involucrata** 9  
**Rosaceae** 107  
**Rosenöl**, Bestandteile 351  
**Rosenöl**, Farbenreaktion 327  
 — neue Verbindungen 351  
**Rosinen**, geschönte 590  
**Rosmarinöl**, Fälschung 351  
 — Farbenreaktion 327  
**Roßkastanien**, Herstellung eines entbitterten Mehles und einer bitterstoffhaltigen Stärkelösung aus dens. 584  
**Rotkraut**, Indikator aus dens. 46  
**Rotweine**, Grenzzahlen 620  
**Rubiaceae** 108  
**Rübensucker**, Verwendung in der Nahrungsmittelindustrie 597  
**Rüböl**, Verfälschung mit Weinbeerkernöl 555  
**Rührer**, neuer 132  
 — mit wechselseitiger Antriebverrichtung 132  
**Rührkessel** 135  
**Rumex Hymenoccephalus** 100

## S.

**Saccharin**, Bestimmung 305  
 — Bildung aus Hexosen 284  
 — Einfluß auf die Verdauungsenzyme 306  
 — gefälschtes 306  
 — Herstellung 305  
 — Nachweis im Bier, Wein etc. 608  
 — in den Saccharintabletten, Zersetzlichkeit 306  
**Saccharose**, Bestimmung bei Gegenwart von Lävulose und Dextrose 597  
 — Hydrolyse, quantitative 596  
 — Verbindungen mit einigen Metallsalzen 285  
**Sädebaum-Arten**, Unterscheidung 46  
**Sägespäne**, Nachweis im Mehl 584  
**Säuglingsernährung**, Nährwert der bei 108° sterilisierten Milch 516  
**Säure**, schweflige im Most 616  
**Safran**, beschwerter 65. 605  
 — Kultur in Pennsylvania 63  
 — Verfälschungen 65. 68. 605  
 — Wertbestimmung 64  
**Saftgewinnung** aus Früchten 590  
**Sake**, Vorkommen von Farfrol 609  
**Salamiwurst**, nachgemachte 564  
**Salbeiöl**, Farbenreaktion 327  
 — Muskateller 352  
**Seibenseifen**, Herstellung 435  
**Salicylmolien** 82  
**Salixylglycuronsäure** 408



- Salisylsäure, Bestimmung in Nahrungsmitteln 487  
 — kolorimetrische Bestimmung 301  
 — Nachweis 487  
 — — im Harn 462  
 — -Vasolimente, Darstellung 446  
 Salisylsäureglycerinformalester 303  
 Salisylsäuremonoglykolester, Darstellung 302  
 Salisylsäuretalg, Prüfung 447  
 Salol und Thymol, Unverträglichkeit 303  
 Salpeter, Bestimmung im Fleisch 563  
 — — von Perchloraten und Chloraten 166  
 — Konservessalz 579  
 — und salpetrige Säure, Bestimmung 180  
 Salpetersäure, absolute, Darstellung 177  
 — Bestimmung 179. 180. 484  
 — — mittels Nitron 178. 179  
 — — im Wasser 630  
 — — — mittels Nitron 680  
 — farblose rauchende, Verwendbarkeit 177  
 — Nachweis durch die Diphenylaminreaktion 177  
 — — in der Milch 501  
 — Vorkommen in der Milch 501  
 Salpetrige Säure, Bestimmung 180  
 — — — im Wasser 630  
 Salze, Reaktionen in nicht wässrigen Lösungen 156  
 Salzsäure, Bestimmung im Magensaft 475  
 — arsenhaltige Reinigung 165  
 — Nachweis überschüssiger S. im Magensaft 475  
 — Wirkung bei der Eiweißverdauung 405  
 Sambucus nigra 37. 39  
 Samen, reifende, proteolytische Enzyme 402  
 Samenflecke, menschliche, Untersuchung 670  
 Sandelholzöl, Farbenreaktion 328  
 — ostindisches 352  
 — Verfälschung 353  
 Sandelkapselnöl, Verfälschung 353  
 Santonin, Giftigkeit 399  
 Santyl 303  
 Sapolbin 436  
 Sapindaceae 113  
 Sapindus Barak, Früchte 113  
 Sapol 436  
 Saponin, ungiftiges, Darstellung 390  
 — der weißen Seifenwurzel 40. 390  
 Saponine 390  
 Saponine, Pentosenreaktionen 390  
 Sapotaceae 114  
 Saracenia purpurea, Farbstoffe 82  
 Satanspilz 58  
 Saugheber mit Momentunterbrechung, neuer 145  
 Saugtrichter mit eingelegter Filterplatte 141  
 — mit gespanntem Filter 141  
 Sauerstoff, Bestimmung im Wasser 629  
 — Darstellung aus Chlorkalk 162  
 — Einfluß auf fette Öle 540  
 — wirksamer, Bestimmung in organischen Persulfaten 174  
 Sauerstoffabsorption der fetten Öle 540  
 Sauermilch, künstliche 521  
 Sauermilchkäse, Untersuchungen 536  
 Scammoniumharz des Handels 45  
 Scammoniumwurzel, falsche 45  
 — mexikanische 44  
 Schafmilch, Sinacid - Butyrometrie 497  
 Scheidetrichter, Ersatz 140  
 Schellack, Geschichte und Produktion 125  
 Schlafmittel, Bestandteile hypnotisch wirksamer 265  
 — neue 280  
 Schlangengifte, Wirkung und Wesen 125  
 Schleicheria trijuga 114  
 Schmelzen, Löslösen vom Platintiegel 221  
 Schmelzpunkte, Bestimmung bei niederen Temperaturen 155  
 Schmelzpunktangaben des D. A. B. IV 154  
 Schmelzpunktbestimmungsgesamtheit 131  
 Schmelzröhrchenhalter 131  
 Schmiermittel, Bewertung 649  
 Schmieröle, Viskositätsbestimmung 649  
 Schnellfilter 141  
 Schokolade-Analyse, Anwendung der Zentrifuge 600  
 Schokoladenpastillen, Former 152  
 Schüttelapparat, neuer 151  
 Schüttelschießofen 134  
 Schutzapparat für Exsikkatoren 133  
 Schutzringe für geachtete Kolben 145  
 Schwefelparaffine und Petroleumparaffine, Unterscheidung 226  
 Schwefel 172  
 — Bestimmung im Eisen 214. 215  
 — — im Petroleum und Bitumen 648

- Schwefel, kolloidaler 172  
 — Verwandlung in Eisen 172  
 — Zustand in Eiweißkörpern 394  
 Schwefeldioxyd, Nachweis in Zitronensaft 595  
 Schwefeleisen, Einwirkung verdünnter Säuren 215  
 Schwefelkohlenstoff, Selbstentzündung 192  
 Schwefellösungen, ölige 482  
 Schwefelphosphor, Nachweis von weißem Phosphor 188  
 Schwefelsäure, Bestimmung in Nahrungsmitteln, Fäces und Urin 482  
 — Darstellung von Normal-Sch. 157  
 — freie und gebundene, Bestimmung in *Mixtura sulfurica acida* 418  
 — gebundene, jodometrische Bestimmung 173  
 — präformierte, in der Milch 509  
 Schwefelsäuregehalt der Malz-, Würze- und Bieraschen 608  
 Schwefelselen, flüssiges Hydrosol dess. 176  
 Schwefelverbindungen der Alkalien, Bildung 192  
 Schwefelwasserstoff, Bildung durch Hefe 626  
 — Empfindlichkeit der Nitroprussidnatriumreaktion 278  
 — Ersatz für dens. 172  
 Schweflige Säure in alkalischer Lösung, jodometrische Bestimmung 173  
 — — Bestimmung 481  
 — — in der Luft 642  
 — — jodometrische, in alkalischer Lösung 173  
 — — im Hackfleisch 563  
 — — Most 616  
 — — Nachweis in Wurstwaren 563  
 — — Vorkommen in Prünellen, Aprikosen und Backobst 590  
 Schweinemilch, Bestandteile 519  
 Schweineschmalz, Analyse 558  
 — baumwollsaamenölbaltiges 557  
 — Bromzahl 542  
 — chinesisches 560  
 — Nachweis von Kokosfett 559  
 — — Paraffin 556  
 — Prüfung 557  
 — neue Verfälschungsmethoden 558  
 Schwermetallsalze, kolloidale, Darstellung 160  
 Scilla maritima, Zuckergehalt der Wurzel 5  
 Scombrin 393  
 Scopolamin 374  
 Scopolaminum hydrobromicum, Schmelzpunkt 164  
 Scopolin 374  
 — Oxydation 874  
 Scopulariaceae 115  
 Secale cornutum, Clavin dess. 60  
 — — Cornutin-Bestimmung 59  
 — — Extraktgehalt 60  
 Secornin (Ergotin Keller) 391  
 Seebohnen 92  
 Seenessel, Thalassin in den Fühlfäden 126  
 Seethol 578  
 Seide, chargierte, rötliche Flecken 649  
 Seifen, antiseptische, Darstellung 434. 435  
 — Bestimmung des Glycerins 644  
 — — Harzgehaltes 645  
 — — Wassergehaltes 540  
 — — Wassers und des Alkalis 644  
 — Leitungsvermögen 434  
 — Nachweis von Kasein 645  
 — von Natriumsilikat 645  
 — Verfälschung 645  
 Seifenkresol und Lysol 438  
 Seifenlösung zur Härtebestimmung, Herstellung 633  
 Seifenwurzel, weiße, Saponin ders. 40. 390  
 Sektil, Zusammensetzung 597  
 Selen, Bestimmung mit phosphoriger Säure 175  
 — kolloidales 172. 175  
 Sellerieöl 353  
 Selterswasser, künstliche, Bakteriologie 641  
 Semecarpus albescens 9  
 Samen Lini, Prüfung 73  
 — Ricini von Deutsch-Ostafrika 57  
 — — von St. Eustatius 57  
 — Sinapis 46  
 — Strophanti 26  
 Senecio-Arten 40  
 Senfpapier 422  
 — Darstellung 423  
 Senfpulver, künstliche Färbung 606  
 Senfsamen 46. 422  
 Serum acetique 621  
 Serumreaktionen zur Unterscheidung von Fermenten 402  
 Sesam 115  
 Sesamaceae 115  
 Sesamkuchen-Fütterung, Einfluß auf die Eigenschaften des Butterfettes 524  
 Sesamöl 560  
 — Bromzahl 542  
 — Entflammungspunkt 542

- Sesamöl, Nachweis bei Gegenwart von Farbstoffen 544  
 — Reaktion 560  
*Sesamum Indicum* 115  
 — *radiatum* 115  
*Shorea robusta* 1  
 Sicherheitstrichter 140  
 Sieb, Handsieb 150  
 Siebmaschine Exelsior 151  
 Siedepunktangaben des D. A. B. IV 158  
 Siedepunktbestimmung 158  
 Signaturen, Anfeuchtungsapparat 149  
 Signierapparate, neue 151  
 Silber, kolloidales 220  
 Silbernitrat, Giftwirkung 220  
 Silberpräparat, Darstellung aus Gelatose und Silbersalzen 400  
 Silbersalze und Gelatose, Präparat aus dens. 400  
*Silicium*, Bestimmung in Eisen 192  
*Simarubaceae* 116  
*Simarubariinde*, Bestandteile 116  
*Sinacid-Butyrometrie* 495. 496. 497  
 — — Anwendung bei Schaf-, Ziegen- und Kuhmilch 497  
*Sinodor* 577  
 Sirupe, normaler Alkoholgehalt 591  
*Sirupus Eriodictyonis* 440  
 — *Opii* 440  
 Skatol, Untersuchungen 468  
 Skatolrot des normalen Harns, Chromogen dess. 468  
 Skopolamin, Ursache der Nebenwirkungen 116  
*Smilacaceae* 116  
*Solanaceae* 116  
*Solanaceen*, mydriatisch wirkende Alkaloide 871  
*Solanaceenbasen* 871  
*Solanaceensamen*, äußere Merkmale 116  
*Solanin* 391  
 — Vorkommen in den Beeren von *Solanum sodomaeum* 119  
 — Zusammensetzung und hydrolytische Spaltung 391  
*Solanum commersonii* 119  
 — *dulcamara*, Zuckergehalt der Wurzel 5  
 — *sodomaeum*, Beeren ders. 119  
*Sole* 160  
 Sonnenblumenöl 561  
*Sorbierit* 246  
 — Synthese und chemische Natur 246  
*Sorghum vulgare* 39  
 Spargbrenner, automatischer 133  
 Spargel, Bestandteile 572  
 — gewässerter, 572  
 Spartein, Oxydation 381  
 — Reaktionen 359  
 Speckstein, Nachweis in Graupen und Reis 592  
 — physikalische Apparate aus Sp. 131  
 Specksteingehalt des Reises, der Graupen und der geschälten Erbsen 581  
 Specksteinpulver, Nachweis auf Graupen 581  
 Speichel, Nachweis von Rhodanwasserstoff 477  
 Speisefette 524  
 — Analyse 527  
 — Nachweis von künstlichen Farbstoffen 583  
 Speiselorchel giftig? 58  
 Speiseöle, Reinigung 589  
 Speiseeinf, künstliche Färbung 606  
 Sperma, mikrochemische Reaktion 670  
*Sphaerantus Indicus* 9  
 — *Peguensis* 9  
*Sphaerophorsäure* 69  
*Sphaerophorus fragilis* 69  
*Sphaerophorin* 69  
 Spierit 578  
 Spirituosen, Bestimmung der höheren Alkohole 623. 624  
 — — des Amylalkohols 628  
 — — der Nebenbestandteile 622  
 — künstliches Altern 612  
*Spiritus Formicarum*, Nachweis von halbdenaturiertem Spiritus 416  
 — Nachweis von Denaturierungsholzgeist 418  
 — saponatus 440  
 Spirituspräparate, Nachweis von Methylalkohol 286. 287  
 — — — halbdenaturiertem Spiritus 415  
 Spritze, neue Federdruckinjektions-Spr. 143  
 Sputumuntersuchung, Analysengang 477  
*Squamatsäure* 69  
 Stäbchenpresse 150  
 Stärke, Bestimmung des spezifischen Gewichts 584  
 — Einwirkung der Chromsäure 286  
 — in kaltem Wasser quellende, Herstellung 286  
 — künstliche, Verzuckerung durch Mals 288  
 — Retrogradation der künstlichen 286  
 Stärkearten, Rückbildung und Zusammensetzung 6  
 Stärkefabriken, biologische Reinigung der Abwässer 638

Stärkekleister, Konstitution, Ver-  
 zuckerung und Rückbildung 288  
 Stärkelösung, bitterstoffhaltige, aus  
 Roßkastanien 584  
 Stärkesirup, Fehlerquelle beim Nach-  
 weis 597  
 — Nachweis in Fruchtsäften und  
 Marmeladen 595  
 Stärkeverzuckerungsprozeß, Experi-  
 mentalstudie 287  
 Stärkesucker, Nachweis in Frucht-  
 säften 592  
 Stahl, Bestimmung von Schwefel 215  
 Stativplatte für Laboratoriumswecke  
 134  
 Stearinsäure, Nachweis im Cetaceum  
 129  
 Steinsalze, farbige 193  
 Stenolobium molle 82  
 Sterculia rupestris 1  
 Sterculiaceae 120  
 Stereocaulon alpinum 69  
 Stereocaulsäure 69  
 Sterilisation des Wassers mit Königs-  
 wasser 686  
 Sterilisierapparat für Milch in Flaschen  
 515  
 Sternanisöl, Farbenreaktion 327  
 Stickstoff, Bestimmung in Amino-  
 säuren 265  
 — — — Hydrazonen und Osazonen  
 316  
 — der Luft, Nutsbarmachung 176  
 — organischer, Bestimmung im  
 Trinkwasser 631  
 Stickstoffwasserstoffsäure, Synthese  
 176  
 Sticta Pulmonaria 70  
 Stictasäure 70  
 Stigmata Maltis 68  
 Stovain 300  
 Stovainlösungen, Sterilisierung 300  
 Streblus asper 9  
 Strontium, Nachweis geringer Men-  
 gen 208  
 — Trennung von Baryum 203  
 Strontiumkarbonat, Dissoziation 202  
 Strophanthin, Bestimmung im Stro-  
 phanthussamen 28  
 Strophanthussamen, Bestimmung des  
 Strophanthins 28  
 — Wertbestimmung 27  
 — Schwefelsäurereaktion 8  
 Strychnin und Brucin, Trennung 381  
 — Einwirkung von Brom 383  
 — — — Calciumpermanganat 382  
 — Verhalten im Vogelkörper 657  
 Strychninkodylat 382  
 Strychninoxyl 382

Strychnos Nux vomica, Öl der Sa-  
 men 74. 75. 546  
 Sturin 398  
 Struthantus Roversii 19  
 — syringifolius 19  
 Sublimat, Bestimmung in Verband-  
 stoffen 448  
 Sublimatgehalt der Kalomeltabletten  
 488  
 Süßholz-Fluidextrakt 426  
 Süßholzpulver, verfälschtes 98  
 Süßstoffe verschiedener Liköre 626  
 Sulfate, Reduktion 173  
 Sulfite, Bestimmung durch Jod 172  
 Sulfonreihe, pharmakologische Stu-  
 dien 231  
 Sumach, Verfälschung 25  
 Sumachpulver, mineralische Bestand-  
 teile 25  
 Summitates Sabinae, Verfälschung 46  
 Spinnen, giftige 126  
 Suppositorien, Darstellung 441  
 Suppositorienpresse 150  
 Suprarenaldrüse, Verbindungen der  
 wirksamen Substanz 412  
 Symphytum officinale, Zuckergehalt  
 der Wurzel 5

## T.

Tabak, Entstehung von Formaldehyd  
 bei der Verbrennung 654  
 Tabernanthe Iboga 26  
 Tabletten, käufliche, Prüfung 438  
 Tablettenmaschine »Citopress«, auto-  
 matische 152  
 Tacca pinnatifida, Stärkegehalt 120  
 Taccaceae 120  
 Tachiol zur Wasser-Sterilisation 686  
 Takasamen, Gewinnung des Makassar-  
 Öles aus dens. 114  
 Talg, chinesischer, Zusammensetzung  
 546  
 Talkum auf Graupen 580  
 Tamarinden, Zusammensetzung 86  
 Tanacetum boreale, äth. Öle 354  
 Tangkalafett 546  
 Tang-Kawang-Talg 561  
 Tannin zur Bestimmung von Alu-  
 miniumoxyd 210  
 — und Formaldehyd, Kondensations-  
 produkt 311  
 — Konstitution 308  
 — und Thioharnstoffe, Kondensations-  
 produkte 311  
 — Verbindungen mit Wismut 309  
 — Wertbestimmung 309  
 Tannobromin 311  
 Tannoform, Prüfung und Identifizie-  
 rung 310

- Taraktoganos Kurtzii 9  
 Tarkoninmethyliodid, Beziehungen zu Cotarnin u. Hydrocotarnin 370  
 Tartarus depuratus, Prüfung auf Blei 262. 263  
 Taurocholsäure, Darstellung 268  
 Taxaceae 121  
 Tecoma-Arten 82  
 Tee, bleihaltiger havariierter 603  
 — Einfluß auf die Magensaftsekretion 476  
 Tee-pflanze, Verteilung der Astro-skleriden 602  
 Teer, weißer 290  
 Tellur, Bestimmung mit phosphoriger Säure 176  
 — colloïdales 176  
 — Nachweis in Wismutsubnitrat 188  
 Temperaturregler für Vakuum und Wasserbäder 184  
 Terpene im Harzsafte von Pinusarten 20  
 Terpentin, Gewinnung in Indien 21  
 — indisches 21  
 — von Larix Europaea 21  
 Terpentinöl, Farbenreaktion 327  
 — Nachweis von Kienöl und Petroleum 355  
 — Verfälschung mit Pinolin (Harz-essenz) 355  
 Terpentinöle, Bezeichnung 354  
 Terpeneol, Reaktion 331  
 Terpinum hydratum, Schmelzpunkt 155  
 Tetraammonium-Eisenoxyd, zitronensaures, Eigenschaften 263  
 Tetranchera polyantha, äther. Öle 356  
 Teufelspilz 58  
 Tewfikose 519  
 Thalassin 126  
 Thalleiochinreaktion, Ausbleiben 361  
 — des Chinins 361  
 Thalictrum aquilegifolium, Blausäuregehalt 105  
 Thebain, Konstitution 366  
 Thebainon 371  
 — aus Codeinon 371  
 Thelocistes flavicans 69  
 Theobromin, Reaktion 278  
 Theobrominbaryum-Natriumsalicylat 279  
 Thermiol 313  
 Thermometer, Pneumo-Maxima-Th. 182  
 Thiosinamin zur Bestimmung der Nahrungseiweißreste in den Fäces 470  
 — Darstellung konz. Lösungen 282  
 Thorium, Trennung von Uran 177  
 Thujone isomere 331  
 Thymianöl, Farbenreaktion 327  
 — verfälschte 356  
 Thymol u. Salol, Unverträglichkeit 303  
 Tiegel-Kühlapparat 134  
 Tiegel aus reiner Magnesia 130  
 Tiegeldreieck von praktischer Form 134  
 Tieghemella Japonica 61  
 Tinctura aurantiorum 443  
 — Benzoes 443  
 — Calami 443  
 — Cascarillae 443  
 — Castorei 443  
 — Catechu 443  
 — Cinnamomi 443  
 — Gallarum 443  
 — Opii, Darstellung 443  
 — — benzoica, schnelle Darstellung 444  
 — Ratanhiae 443  
 — Strophanti, physiologische Prüfung 444  
 Tinkturen, Darstellung 416. 442  
 — Nachweis von Denaturierungsholzgeist 413  
 — officinelle 442  
 — — der Britischen Pharmakopöe 442  
 — Perkulationsverfahren 441  
 — spezifisches Gewicht und Extraktgehalt 442  
 — Wertbestimmung 442  
 Tinospora Bakis 79  
 Titer constant 144  
 Titerstellung von Normalsäuren 158  
 Titrierautomat 144  
 Toeba 92  
 Toewa 92  
 Tokayer, Zusammensetzung 620  
 — — Trockenbeeren 620  
 Tollkirschen, Vergiftung durch dies. 659  
 m-Tolylsemikarbazid 317  
 Tomaten, Vergiftungen durch unreife 120  
 Tonerde auf Graupen 580  
 Tongeschirre, glasierte, Bleiabgabe an die Speisen 651  
 Tonkabohnen, Einsammlung und Zurechtung 92  
 Toxikologische Analyse, Zerstörung der organischen Substanz 659. 661  
 Tragant, persischer 96  
 Tragia volubilis 9  
 Tragopogon pratense, Giftigkeit 44  
 Tragopogon-Arten 40  
 Trans, Veränderung der Konsistenz 539

Transparenz von Flüssigkeiten, Bestimmung 629  
 Traubenkerne, Bestimmung des Leucithins 616  
 Traubenkernöl 561  
 Traubensaft, alkoholfreier, Zusammensetzung 596  
 Trester, Herstellung von Kunstweinen und Nährstoffen 631  
 Triammonium-Eisenoxyd, zitronensaures, Eigenschaften 268  
 Trichlorbutylalkohole 240  
 Trigemin 324  
 Trigonella Foenum Graecum, Fundorte 5  
 Trinkwasser, Bestimmung von organischem Stickstoff 631  
 — Beurteilung 628  
 — Nachweis von fäkaler Verunreinigung 684  
 — Sterilisation 636  
 Trockenbeerwein 620  
 Trocken-Eiermehlpräparat, Zusammensetzung 569  
 Trockenmilch, Konservierungsmittel 579  
 Trocknen von Früchten 590  
 Trollius europaeus, Anatomie der Wurzel 4  
 Trombidium grandissimum 127  
 Tropfenbildner, neue Form 146  
 Tropfflasche nach Luhn 146  
 — neue Form 146  
 — sterilisierbare 146  
 Tropfpunkt 648  
 Tropfvorrichtung, neue 146  
 Trübungsgrad des Wassers 629  
 Trypsin, Bestimmung durch Titration 476  
 Tryptophan 97  
 Tuba-Wurzel 92  
 Tubenfüllmaschine, einfache 152  
 — für Großbetrieb 152  
 Tubera Aconiti, alkaloidreiche 101  
 — — Bestimmung des Alkaloidgehalts 102  
 — Jalapae, Wertbestimmung 44  
 — Salep 82  
 Tuberkulin, neues 408  
 Tuberkuloseheilmittel von Behring 408  
 Typhusbazillen, Isolierung aus Wasser 684. 685

## U.

Umbelliferae 121  
 Umbelliferon, Nachweis 332  
 Unguentum Capsici 424  
 — diachylon, Darstellung 444

Unguentum Hydrargyri oxydat. flav., Darstellung und Aufbewahrung 445  
 — — rubr., Darstellung 445  
 Urannitrat, Fällung von Alkaloiden mit dems. 358  
 Uricedin »Stroschein« 268  
 Urin, Bestimmung von Schwefel- und Phosphorsäure 482  
 Urochital 280  
 Urometer, zuverlässiges 452  
 Urotropin, Untersuchung 320  
 Urucú-rana 6  
 Urucurin 7  
 Urucurinsäure 7  
 Usnarsäure 69  
 Usnea microcarpa 69  
 Usninsäure 69

## V.

Vahimaity 18  
 Vakuum, Temperaturregler 184  
 — neuer schaumfreier Verdampfapparat 138  
 Valeriana-Arten 122  
 — officinalis, Zuckergehalt der Wurzel 5  
 Valerianaceae 122  
 Vanille, Erntebereitung 82  
 — Nachweis von Acetanilid und Cumarin 88  
 — quantitative Vanillin-Bestimmung 82  
 Vanilleextrakt, Nachweis von Acetanilid und Cumarin 88  
 Vanillin, Bestimmung in der Vanille 82  
 — — Salzsäure-Reaktion zum Nachweis von Fermenten 401  
 — Verhalten zu den bekannteren Formaldehydreagentien 298. 577  
 — im Tierkörper 299  
 Vapo-Kresolen 296  
 Vaseline, Eigenschaften 225  
 — Nachweis in Lanolin 272  
 — natürliche und künstliche, Unterscheidung 226  
 — Wertbestimmung der Handelsorten 226  
 Vaselinöl, Eigenschaften 225  
 Vaselinum ceratum 446  
 Ventil für Waschflaschen, einfaches 141  
 Ventilago calyculata 9  
 Veratrin, Reaktionen 359  
 Verbandstoffe, neuere, Analyse 448  
 — Darstellung aus mehreren Stofflagen 449  
 — Herstellung 449

Verbandstoffe, Prüfung, einfaches Verfahren 448  
 — Sublimatbestimmung 448  
 Verbascum Thapsus, Zuckergehalt der Wurzel 5  
 Verdauung, Bedeutung des Fleischextraktes 568  
 — Einfluß der künstlichen Farbstoffe 892  
 — künstliche, Einfluß verschiedener Substanzen 476  
 Verdauungsenzyme, Einwirkung einiger Konservierungsmittel 574  
 Verdünnungen, homöopathische, Prüfung 417  
 Vergiftung durch Atractylis gummifera 659  
 — — chloresaures Kalium 666  
 — — Crème-Torte 658  
 — — Hundspetersilie 659  
 — — mit Isosafrol 656  
 — — durch Leuchtgas 666  
 — — Perubalsam 659  
 — — Tollkirschen 659  
 — — Veronal 656  
 Vergiftungen, Diagnose durch das Blut 669  
 — — durch künstliche Gebisse 666  
 — — Kohlenoxyd 666  
 — — unreife Tomaten 120  
 Veronal, Identitätsreaktion 281  
 Veronalvergiftung 656  
 Verreibungen, homöopathische, Prüfung 417  
 Vicia sativa, Monoaminosäuren aus den Keimpflanzen 97  
 Viferral 257  
 Vioform, Eigenschaften 825  
 Viola odorata, Untersuchung der Blätter 123  
 Violaceae 123  
 Viskosität der Mineralöle, Bestimmung 649  
 Vitose, neue Salbengrundlage 447  
 Vogelbeeren, Giftigkeit 101. 659

## W.

Wachholderöl, Farbenreaktion 827  
 Wachs von St. Eustatius, Untersuchung 598  
 — japanisches 647  
 — indisches 647  
 — kalorimetrische Untersuchung 646  
 — Prüfung und Beurteilung 648  
 Wacharten, Bestimmung des spez. Gewichtes 540  
 Waschflaschen, für Flüssigkeiten 145  
 Walnußöl 558  
 Walrat, Konstanten 129

Waschflaschen, Neuerungen 140  
 — mit einfachem Ventil 141  
 Wasser, Bedeutung des Bacterium Coli 635  
 — Bestimmung in der Butter 525. 596  
 — — in Nahrungsmitteln und physiologischen Präparaten 481  
 — — von Nitriten 630  
 — — von Salpeter mittels Nitron 630  
 — — in Ölen, Fetten, Seifen, Harzen u. s. w. 540  
 — — der Salpetersäure 680  
 — — von Salpetriger Säure 680  
 — — des Sauerstoffs 629  
 — — — Trübungsgrades 629  
 — Beurteilung 638  
 — chemische Untersuchung 638  
 — destilliertes, Giftwirkung des Kupfers 163  
 — Enteisung 636  
 — Härtebestimmung 632  
 — Isolierung von Typhusbakterien 634. 685  
 — kupferhaltiges destilliertes 163  
 — für Molkereierwecke, Beurteilung 629  
 — Nachweis von Ammoniak 630  
 — Sodagehalt 637  
 — Sterilisation 636  
 — — mit Königswasser 636  
 — — durch Tachiol 636  
 — Trennung und Bestimmung von Eisen und Phosphorsäure 632  
 — Ursprung der Färbung 629  
 — Vorkommen von Eisenbakterien 634  
 — Weichmachen 637  
 Wasserbäder mit konstantem Niveau, verbesserte 185  
 — Temperaturregler 184  
 Wasserfenchelöl 339  
 Wasserleitung von Verviers, manganhaltige Ablagerungen in den Röhren 634  
 Wasserreinigung, durch Baryumkarbonat 636  
 Wasserstoffsuperoxyd 163. 164  
 — arsenhaltiges 164  
 — Bestimmung in Gegenwart von Kaliumpersulfat 164  
 — chloshaltiges 163  
 — zur Konservierung von Milch 513  
 — Nachweis in der Milch 515  
 — Wirkung auf den Magensaft 475  
 Watte, entfettete, Untersuchungen 448  
 Wattebüsche, sterilisierbare 158  
 Wein, Aufbesserung durch Dessertweine 619  
 — Beständigkeit des Farbstoffes 618

Wein, Bestimmung von Borsäure 576  
 — — der flüchtigen Säuren 618. 614  
 — — des Gerbstoffgehaltes 615  
 — — — Lecithins 616  
 — Färbung von Weißweinen 618  
 — kranker Jungwein 618  
 — Nachweis von Abrastol (Asaprol) 617  
 — — von Saccharin 608  
 — — Spuren von Zink 608  
 — — und Bestimmung von Zitronensäure 615  
 — Natrongehalt 614  
 — physikalische Chemie dess. 612  
 — Prüfung auf Fluor 616  
 — Reinheitskriterien 624  
 — Riechstoffe dess. 618  
 — Statistik für 1908 612  
 — Verbesserungsmittel 621  
 — Verschwinden der Farbe im Weiß-W. 618  
 — voller Geschmack dess. 612  
 — Vorkommen von Arsen 617  
 — Zusatz an Chlorammonium und phosphorsaurem Ammonium 617  
 Weinbeerkernöl, Verfälschung des Rüböles durch dass. 555  
 Weinbrand, Riechstoffe dess. 618  
 Weinbranntweine, Zusammensetzung 625  
 Weine, essigstichige, Wirkung von kohlensaurem Kalk 619  
 — italienische, flüchtige Säuren ders. 614  
 — künstliches Altern 612  
 — Luxemburger des Jahrganges 1902 612  
 — österreichische 1900—1908er 612  
 — von Porto, Behandlung 620  
 — portugiesische, Beurteilung 620  
 — Rückverbesserung 618  
 — aus Trockenbeeren 620  
 — ungarische 1900—1908er 612  
 — Veränderung durch das Schönen 617  
 — verfälschte, für die Essigbereitung 621  
 — verwerfliches Schönungsverfahren 618  
 Weissig, Analyse 627  
 — und dessen Abkömmlinge, Beurteilung 628  
 — Bestimmung des Extraktgehaltes 627  
 — Beurteilung 627  
 Weinhefen, Herstellung von Kunstweinen und Nährstoffen 621  
 Weinkrankheiten, Diastasen als Ursache 619

Weinsäure, reine, Gewinnung 262  
 Weinstatistik, schweizerische 612  
 Weinstein, reiner, Gewinnung 262  
 Weintrauben, Saftgewinnung 590  
 — Ursprung des Farbstoffes 618  
 Weizenmehl, Extraktion des Klebers und Brotbereitung 588  
 — Prüfung für Handelszwecke 588  
 — Zusammensetzung des Gliadins 588  
 Wermutwein 620  
 Whisky, geschichtliches 625  
 — Reinheitskriterien 624  
 Wicse, Schwefelsäuregehalt 653  
 Wiesenbocksbart, Giftigkeit 44  
 Wild, Cinnamon 68  
 Winthers Nährsalze 571  
 Wismut, Bestimmung 186. 187  
 — kolloidales 161  
 — Verbindungen mit Tannin 309  
 Wismutsubnitrat, Nachweis von Tellur 188  
 Wismuttetroxyd 186  
 Wittenberger-Hackfleisch-Schutz 578  
 Wollfett, Lanocerin aus dem. 271  
 — Zerlegung 272  
 Wore 92  
 Würze, Aschenbestimmung 608  
 — Nachweis von Spuren von Zink 608  
 Würzeasche, Bestimmung des Schwefelsäuregehaltes 608  
 Wuk, Zusammensetzung 569  
 Wursthindemittel 577  
 Wurstarwene, Nachweis von schwefeliger Säure 568  
 Wurzeln, Anatomie 4  
 — officinelle, Rohrzuckergehalt 5

X.

Xanthinderivate, Darstellung 278  
 Xanthium strumarium 9  
 Xylose, Diphenylhydrazone 289  
 Xylotrechus als Kaffeeschädling 112

Y.

Yacourt, Yacört oder Yoghourt 523  
 Yerba-Kultur in Paraguay 29  
 Yohimboessäure, Methylierung 888  
 Yohimberinde, falsche von Corynanthe macroceras 118  
 — neue aus dem französischen Kongebiet 112  
 Yohimbin 888

Z.

Zäpfchenpresse, Keyls 150  
 Zahnseife 486  
 Zelluloidwaren, Feuergefährlichkeit 658



- Zentrifuge, Anwendung bei der Analyse von Kakao und Schokolade 600  
 — mit auswechselbaren Aufsätzen 158  
 — neue 158  
 Zeolith 578. 579  
 Zerkleinerungsmaschine, praktische 182  
 ZiegelmehlfILTER, Breyersches, Modell 1908 636  
 Ziegenbutter, Analysen 584  
 Ziegenmilch, Sinacid-Butyrometrie 497  
 — Untersuchungen 519  
 Zimphen 307  
 Zimt, Kultur und Handel in Annam 67  
 Zimtöl, Farbenreaktion 327  
 Zingiberaceae 128  
 Zink, rascher Nachweis in Würze, Bier, Wein etc. 608  
 Zinkoxyd als Reagens 205  
 Zinkperhydrol 205  
 Zinkstaub, Untersuchung 205  
 Zinn, Auflösung durch Konserven 652  
 Zinn- und Bleilegierungen, Bestimmung von Blei 218  
 Zinn in Fleischsolution 568  
 — Trennung von Antimon 186  
 Zinntube, Zusammensetzung 653  
 Zinntuben, Maschine zum Ausquetschen und Schließen 152  
 Zitronellöl, Farbenreaktion 328  
 Zitronenbaum, ätherisches Öl aus den Zweigen und Blättern 842  
 Zitronenöl, Bestimmung der Aldehyde 841  
 — Citral-Bestimmung 342  
 — Farbenreaktion 327  
 Zitronensaft 593  
 — Beurteilung 594  
 — Eisengehalt 595  
 — Nachweis von Schwefeldioxyd 595  
 — Untersuchung 594  
 Zitronensäure, Nachweis und Bestimmung im Wein 616  
 Zitronensäure, reine, Gewinnung 262  
 Zucker, Alkohol-Bildung 259  
 — Bildung aus Fett 270  
 — in der Büffelmilch 519  
 — Bestimmung, einfache, im Harn 464  
 — mit Fehlingscher Lösung 283. 464  
 — — in Frauenmilch 507  
 — — gasometrische, im Harn 467  
 — — jodometrische, im Harn 464  
 — — im Harn, neue Methoden 466  
 — — — nach der Pavyaschen Ammoniakkupfermethode 465  
 — — in Kakaopräparaten 599  
 — — volumetrische 283  
 — aus der Milch von *Cocos nucifera*, Zusammensetzung 597  
 — Nachweis, nach W. S. Haines 463  
 — — durch Gärung 464  
 — — im Harn 463. 464. 465  
 — Orcinreaktion 468  
 — reduzierende, Bestimmung 466  
 — aus dem Saft von *Borassus flabelliformis*, Zusammensetzung 597  
 — Verhalten im Blut 472  
 — Vorkommen in Macis 603  
 Zuckerarten, spezifische Gewichte ihrer Lösungen 283  
 Zuckerfabriken, Reinigung der Abwässer 638  
 Zuckergruppen, gegenseitige Verdrängung in Hydrasonen 284  
 Zuckerharne, Eisengehalt 467  
 Zuckerkouleur, Verwendung zum Färben von Weißwein 618  
 Zuckerrohr, australisches, Gummi-krankheit 63  
 Zuckerzwiebacke 588  
 Zündhölzer, phosphor- und bleifreie 653  
*Zygadenus venenosus*, Alkaloide 78  
 Zylinderöle, Bewertung 649  
 Zymase, Co-Enzym 404

# Jahresbericht

der

GENERAL LIBRARY,  
UNIV. OF MICH.  
MAY 18 1907

# Pharmazie

herausgegeben

vom

Deutschen Apothekerverein.

Bearbeitet

von

**Dr. Heinr. Beckurts**

Geh. Medizinalrat u. o. Professor a. der Herzogl. techn. Hochschule in Braunschweig.

Unter Mitwirkung

von

**Dr. H. Frerichs**

Assistent am Pharm. Institut in Braunschweig.

---

40. Jahrgang, 1905.

(Der ganzen Reihe 65. Jahrgang.)

Zweiter Teil.

---

Göttingen

Vandenhoeck & Ruprecht

1907.

Der Preis der ersten 36 Jahrgänge (1866—1901) dieses Jahresberichts ist neuerdings von 522 Mark auf 185 Mk. ermässigt.



# **Vierteljahresschrift**

für

## **praktische Pharmazie.**

---

Herausgegeben vom

**Deutschen Apotheker-Verein**

unter Redaktion von

**H. Salzmänn**  
Dt. Wilmsdorf-Berlin

und

**W. Wobbe**  
Berlin

**1907 erscheint der vierte Jahrgang.**

---

Zu beziehen durch die Postanstalten und Buchhandlungen des In- und Auslandes zum jährl. Bezugspreise von Mk. 5.—. Streifband-Abonnement bei der Geschäftsstelle des Deutschen Apotheker-Vereins: Inland u. Österr.-Ungarn Mk. 5.50, Ausland Mk. 6.—. Alle Sendungen sind zu richten an den deutschen Apotheker-Verein, Berlin C. 2.

---

*Einbanddecken in geschmackvoller Ausführung sind zum Preise von 70 Pfg.  
zu beziehen.*

## Inseratenanhang.

Alleinige Inseratenannahme durch Max Geisdorf, Annoncen-Bureau, Leipzig-Gohlis.

# Gonosan

Sämtliche ärztlichen Veröffentlichungen, die übereinstimmend das „**Gonosan**“ als das bei weitem beste Antigonorrhoeum empfehlen, beziehen sich ausschließlich auf unser Präparat, das nur in

**Blechdosen zu 50 und 32 Kapseln**

im Handel ist; die Preise für „**Gonosan**“ sind ungefähr dieselben wie für gewöhnliche Sandelölkapseln.

## „Gonosan“

verringert die eitrige Sekretion, setzt die Schmerzhaftigkeit des gonorrhoeischen Prozesses **wesentlich herab**, kürzt den Verlauf ab und **verhütet Komplikationen**.

**Vor Nachahmungen wird eindringlichst gewarnt!**

*Ausführliche Literatur zu Diensten.*

**J. D. Riedel A.-G., Berlin N. 39.**

## Externe Salizyl-Therapie! Deutsche Reichs- u. Auslandspatente

**Prompt wirkende, weiche Salizyl- u. Salizyl-Ester-Seifen.**  
Empfohlen von ersten Autoritäten, in- und ausländischen Kliniken und praktischen Ärzten.

### Rheumasan

Rheumatismus, Gicht,  
Ischias, Migräne, Influenza,  
Tylosis.

Tube Mk. 2,—; Topf Mk. 1,25.

### Ester-Dermasan

desgleich. bei hartnäckigen  
Fällen; ferner bei Psoriasis  
und Pityriasis.

Tube Mk. 2,50; Topf Mk. 1,50.

### Teer-Dermasan

Chrysarobin-Dermasan  
Chrysarobin-Teer-Dermasan

Chronische Ekzeme jed. Art, Pityriasis, Psoriasis, Prurigo u. Scabies.  
Kl. Tube Mk. 1,25; gr. Tube Mk. 2,50.

### V Ester-Dermasan- aginal-Kapseln

Parametritis, Perimetritis  
und Oophoritis.

Schachtel mit 10 Stück Mk. 2,—.

**Chemische Werke Fritz Friedlaender, G.m.b.H., Berlin N. 24**



### 1. Dr. Lohnsteins verbessertes

## Präzisions-Gärungs-Saccharometer

(Wz. 73015) zeigt den Zuckergehalt des Urins von 0—10%, **direkt** an, ohne daß man wie bei allen bisherigen Saccharometern die mehr als 1%, Zucker enthaltenden Urine zu verdünnen braucht; arbeitet **dreimal** so schnell als alle bisherigen Gärungs-Saccharometer und ist an Genauigkeit selbst den teuersten Polarisations-Apparaten gleichwertig.

Preis: per Stück Mk. 12,80 inkl. Porto.

### 2. Lohnsteins Präz.-Gärungs-Saccharometer (kleines Modell) für verdünnte Urine Preis pro Stück Mk. 4.50 inkl. Porto.

Liter. u. Gebrauchsanweis. gr. u. fr.

### 3. Präz.-Gärungs-Saccharometer nach Dr. Lohnstein mit Glycerin-Indikator, neuestes großes Modell für unverdünnte Urine, gibt sehr genaue Resultate. Das Gärungsgefäß ist bei diesem Apparate von der Messflüssigkeit (Glycerin) getrennt.

Preis: per Stück Mk. 11 inkl. Porto u. Verpackung.

**Warnung!** Man hüte sich vor Ankauf gefälschter Apparate. Jeder echte Lohnsteinsche Apparat, unter persönlicher Kontrolle des Dr. Lohnstein hergestellt, muß das Warenzeichen „Dr. Lohnstein“ W. Z. No. 73015 tragen. Wo dieses Merkmal fehlt, ist der Apparat gefälscht und bietet keinerlei Garantie für richtiges Arbeiten.

*Illustrierte Preislisten gratis und frei.*

Alleinvertrieb: **Heinrich Noffke**, Apotheker, Berlin SW., Yorkstr. 19.

## Wilh. Spoerhase, vorm. C. Staudinger & Co. GIESSEN.

### Fabrik für Feinwagen und Gewichte

zu physikal., chem. und technischen Zwecken.

Gegründet 1842.



## Analysen-Wagen

für höchste und geringere Anforderungen  
in den bewährtesten, kurzarmigen Systemen  
zu mäßigen Preisen.

### Präzisionstarierwage, Schnellwage nach Mach,

vorzügl. bewährt in chemischen Untersuchungs-  
anstalten, zur raschen und genauen Abwägung  
einer größeren Reihe gleicher Gewichtsmengen  
für Serienanalysen von Erzen, Dünge-, Futter  
u. Nahrungsmittel, für die Stickstoffbestimmung  
von Gerste und Malz in Brauereien etc. etc.

### Probierwagen

für erzanalytische Laboratorien, Gold- u. Silber-  
scheideanstalten mit Empfindlichkeit bis  $\frac{1}{200}$  mg.

*Mit vielem Erfolg eingeführt in den meisten und angesehensten Instituten des In-  
und Auslandes.*

— Illustrierte Preislisten kostenfrei. —

Mit 11 ersten Preisen ausgezeichnet.

---

# ICHTHYOL.

Der Erfolg des von uns hergestellten speziellen Schwefelpräparats hat viele sogenannte Ersatzmittel hervorgerufen, welche **nicht identisch mit unserem Präparat sind** und welche obendrein unter sich verschiedenen sind, wofür wir in jedem Falle den Beweis antreten können. Da diese angeblichen Ersatzpräparate anscheinend unter Missbrauch unserer Markenrechte auch manchmal fälschlicherweise mit

## Ichthyol oder Ammonium sulfo-ichthyolicum

gekennzeichnet werden, trotzdem unter dieser Kennzeichnung nur unser spezielles Erzeugnis, welches einzig und allein allen klinischen Versuchen zugrunde gelegen hat, verstanden wird, so bitten wir um gütige Mitteilung zwecks gerichtlicher Verfolgung, wenn irgendwo tatsächlich solche Unterschreibungen stattfinden.

**Ichthyol-Gesellschaft**  
**Cordes, Hermann & Co.**  
**HAMBURG.**

---

# F. A. KÜHNLENZ

**Frauenwald in Thür. (Station Rennsteig)**

fabriziert:

## Glasapparate, Instrumente und Utensilien

für chemischen, bakteriologischen und  
pharmazeutischen Gebrauch.

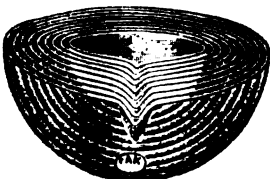
Analytische Wagen — Chemikalien —  
Filtrierpapiere — Porzellane — Stative.

Nur beste Marken zu Fabrikpreisen.

## Komplete Einrichtungen von Laboratorien.

Anfertigung neuer Apparate nach  
Skizzen und Angaben,  
prompt und billig.

*Sachgemässe Kostenanschläge und illustrierte  
reichhaltige Preislisten auf Wunsch.*



# ARNO HAAK,

## Glastechnische Werkstätte, JENA,

verfertigt als Spezialität:

### THERMOMETER

für Wissenschaft, Technik und Fabriks-Gebrauch.

== **Barometer** jeder, sowie eigener Konstruktion. ==

**Thermoregulatoren** der verschiedensten Art,  
sowie eigener.

### Massanalytische Instrumente.

**Araeometer, Alkoholometer, Saccharometer.**

**Glasinstrumente und Apparate** jeder Art,  
als Spezialität solche aus den Jenaer Gläsern:

**Normal-, Geräte-,  
Verbund-, Verbrennungs-  
und Borosilicalglas 59 III.**

Bezugsquelle aller chemi-  
schen und physikalischen  
Laboratoriums-Apparate.

**Jenaer Gerätegläser.**

*Illustr. Preisliste steht Inter-  
essenten zur Verfügung.*



Abb. 1.

### Neu! Neu! Extraktionsapparat

nach **Lohmann**  
für große Mengen Pflan-  
zenpulver.  
(Abbildung 1.)

### Extraktionsapparat

nach **Jerrwitz.**  
(Abbildung 2.)

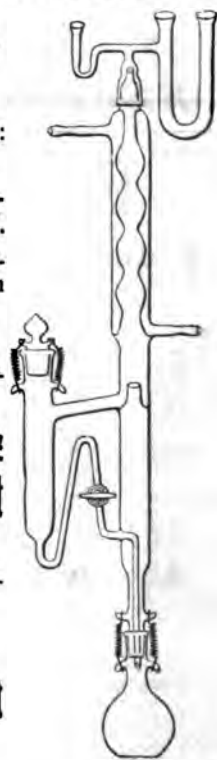


Abb. 2.



hat vorzügliche Erfolge bei

# Blutarmut

und deren Begleit- und Folge-  
erkrankungen.

Ausgezeichnet bei **Appetitlosigkeit, Magenatonie,**  
in der **Rekonvaleszenz** nach schweren Krankheiten und  
Blutverlusten, nach der **Influenza.**

Preise:  $\frac{1}{2}$  Fl. (ca. 900 g) Mk. 4.—,  $\frac{1}{4}$  Fl. Mk. 2.50,  
 $\frac{1}{8}$  Fl. Mk. 1.40. Bitte bei Ordination stets den Namen  
**MECHLING** anzugeben. — Den Herren Ärzten stehen Probe-  
flaschen gratis zu Diensten.

**E. Mechling, Mülhausen i. E.**

**Brüssel 1888, Chicago 1893, Erfurt 1894, St. Louis 1904:**

**Vorzüglichkeitspreise und höchste Auszeichnungen:**

## **Ephraim Greiner, Stützerbach (Thür.)**

(Inhaber: **Bieler, Greiner & Kühn**)

### **Glas-Instrumente-, Apparate- und Geräte-Fabrik.**

Fabriziert und liefert aus Glas von vorzüglicher chemisch-technischer  
Beschaffenheit als Spezialitäten:

Apparate u. Instrumente jeder Art für Chemiker, Physiker, Aerzte, Pharmazeuten, Tech-  
niker, allerlei Fabrikgebrauch, zur technischen Gasmalysse, zur Massanalyse, zur Prüfung u.  
Untersuchung von Milch etc. — Patent-Kühlapparate nach Dr. Ferd. Evers. Exakt  
geschliffene Glashähne, Polarisationskölbchen nach Dr. E. Komoll, G.M.  
Gelechte chem. Messgeräte nach Vorschrift d. K. Normal-Eichungs-Kommission.  
Gelechte Thermo-Alkoholometer nach Gewichtsprozenten und Therme-Arätometer f.  
Mineralöle u. spezif. Gewicht, mit amtlichen Eichscheinen.

**Normal-**Aräometer, -Milchprober, Saccharimeter, -Thermometer, sowie che-  
mische Thermometer aus Jenaer Normal- und Borosilikatglas für Tempera-  
turen bis + 500°, mit und ohne amtlichen Prüfungsscheine.

Wagen für alle spez. Flüssigkeiten der Alkoholometrie, Aräometrie, Saccharimetrie etc.  
Thermometer für alle Zwecke, Barometer, Barometerrohre, Manometer und Zug-  
messer.

Glasröhren u. -Stäbe. In der Glashütte gefertigte Hohlglasartikel.

Horn- und Beinwaren, Platin- und Porzellangeräte, Stativ und Ausrüstungs-  
artikel.

Analysen-, Brief-, Hand-, Hydrostatische, Präzisions- u. Trierwagen, sowie Ge-  
wichte, leicht u. ungleich, bester Qualität.

**Exakte Ausführung.** **Export nach allen Ländern**  
Auf Wunsch Kataloge portofrei.

**Preiswerte**  
**Bedienung.**



# Sartorius patentierte Analysenwagen



sind in allen Ländern die weitverbreitetsten, genießen in wissenschaftlichen sowie in technischen Kreisen das höchste Ansehen. Es wird bei diesen Wagen, was Genauigkeit, Empfindlichkeit und rasche Arbeit anbelangt, den allerhöchsten Anforderungen entsprochen. Die umfangreiche Fabrikation, die besten maschinellen Einrichtungen der Neuzeit gestatten die billigsten Preise, prompte Lieferung, gediegene Ausführung; besondere Wünsche in der Konstruktion für Spezialzwecke werden gern berücksichtigt.

**Prämiert mit höchsten Auszeichnungen:**

Philadelphia, Bremen, Mödling, Hannover, Gotha, Lübeck, Königsberg, Brüssel 1898  
Diplome d'honneur und 500 Frs. für beste Konstruktion in Feinwagen.

durch die hervorragendsten Häuser, im Ausland in den Hauptstädten aller zivilisierten Länder, auf deren Preislisten verwiesen wird.

*Briefe und Anfragen nach Göttingen.*

## F. Sartorius, Göttingen

Vereinigte Werkstätten für wissenschaftliche Instrumente  
von F. Sartorius, A. Becker und Ludw. Tesdorpf.



## Otto Himmler

Optisch-mechanische Werkstätte

Berlin N.

Oranienburgerstrasse 65.

Spezialität:

# Mikroskope

nur 1<sup>te</sup> Qualität.

Preisliste gratis und franko.

— Gegründet 1877. —



## Sartorius neu konstruierte Wärmekasten

zum Einbetten der Präparate in Paraffin.

## Bakteriologische Wärmekasten

mit sehr konstanter Temperatur von 20 bis 70° C.

Die Erwärmung dieser Apparate kann mit Petroleum oder Gas erfolgen, daher unabhängig von einer Gasleitung. Bei Gasverbrauch ist der schwankende Gasdruck ohne jeden Einfluss auf die konstante Temperatur.

**Sehr geringer Gas- und Petroleumverbrauch.**

Vertreten in Deutschland an allen grösseren Plätzen und den Universitäten durch die hervorragendsten Häuser, die zu Originalpreisen liefern. Vertreter im Auslande in den Hauptstädten aller zivilisierten Länder, auf deren Preislisten verwiesen wird.

*Briefe und Anfragen nach Göttingen.*

## **F. Sartorius, Göttingen**

Vereinigte Werkstätten für wissenschaftliche Instrumente  
von F. Sartorius, A. Becker und Ludw. Tesdorpf.



---

# **E. Leitz, Wetzlar.**

**Optische Werke.**



## **Mikroskope, Mikrotome.**

**Mikrophotographische u Projektions-Apparate.**  
**Photographische Objektive.**

**Zweiggeschäfte:**

**Berlin NW., Luisenstr. 45.**  
**London W., 9/15. Oxfordstr.**  
**New-York, 30 East 18 th. Str.**

**Frankfurt a. M., Kaiserstr. 6<sup>a</sup>**  
**St. Petersburg, Woskressensk .1.**  
**Chicago, 32/38 Clark Str.**

---

**Katalog 42 J. auf Verlangen gratis.**

---

# Dr. Hermann Rohrbeck

Bureau NW. Karlstraße 20a **BERLIN** Fabrik N. Pflugstraße 6.

**Fabrik bakteriologischer, chemischer Apparate, etc.**

**Bauanstalt für Dampf-Desinfektoren und Sterilisatoren.**

**Thermostaten**

zum

**Einbetten in Paraffin**

**Thermostaten**

für

**Kulturversuche**

Neuer, vorzüglich funktionierender Thermoregulator  
nach

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Th. Paul.

**Kulturgläser • Kulturflaschen • Kulturröhren.**

**Sämtliche Utensilien zur Mikroskopie.**

**Neue Sterilisatoren für Hochdruck,**  
leicht auseinander zu nehmen, leicht zu reinigen.

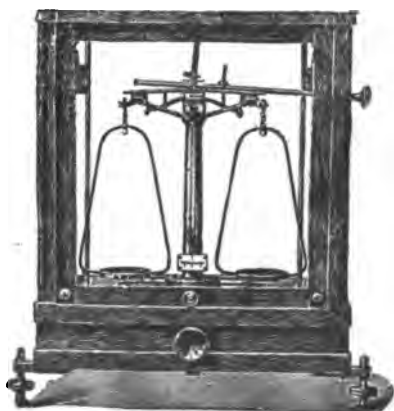
(D. R. G. M.)

---

## Georg Westphal, Celle (Hannover).

==== **Mechanisches Institut.** =====

Gegründet 1860.



### Wagen und Gewichte

für wissenschaftliche, chemische und  
technische Zwecke  
in vorzüglicher Ausführung und  
allen Preislagen.

Spezialität:

### Analysenwagen

und Wagen für Bestimmung des  
spezifischen Gewichtes.